This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

RESEARCH LIBRARIES
33 06275390 4

PAA
Amalen

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 52.

Physics + chem (jurisd.)

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 52.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST DREI FIGURENTAFELN.

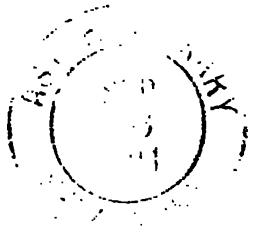
LEIPZIG, 1894.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Y

- 27237 -



Inhalt.

Neue Folge. Band 52.

Fünftes Heft.

Seite

1. G. Quincke. Ueber die Messung der Oberflächenspannung der Wassers und Quecksilbers in Capillarröhren 1
2. Ph. Lenard. Ueber die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen 23
3. L. Zehnder. Versuche mit Strahlen electrischer Kraft; einfachste objective Darstellung derselben 34
4. L. Zehnder. Ueber Natriumstickstoff 56
5. E. Wiechert. Bemerkungen zu Hrn. Milthaler's Arbeit: „Ueber die Verwendung des Manganin zu Widerstandsrollen“ 67
6. K. E. F. Schmidt. Ueber die elliptische Polarisation im reflectirten Lichte. II. Theil: Der Verlauf der Erscheinung bei Glasspiegeln 75
7. H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth 93
8. H. Kayser und C. Runge. Beiträge zur Kenntniss des Linienspectra 114
9. J. R. Rydberg. Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren . 119
10. W. Wien. Temperatur und Entropie der Strahlung 132
11. W. Kawalki. Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen 166
12. Th. Des Coudres. Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgam-Concentrationselementen 191

Seite

13. O. Büry. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Pringsheim über „Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase“ 205
14. P. Molenbroek. Zur Theorie der Flüssigkeitsstrahlen . . . 207

Geschlossen am 15. April 1894.

Sechstes Heft.

1. F. Paschen. Ueber die Emission der Gase 209
2. F. Melde. Ueber einige Methoden der Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne 238
3. C. Dieterici. Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen 263
4. Paul Steiner. Ueber die Absorption des Wasserstoffs im Wasser und in wässerigen Lösungen 275
5. W. Kawalki. Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen 300
6. B. Völlmer. Die electrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkohol 328
7. Kr. Birkeland. Ueber die Strahlung electromagnetischer Energie im Raume 357
8. Carl Kirn. Ueber die Aehnlichkeit der Lichtemission einer nachleuchtenden Geissler'schen Röhre mit dem Beginne des Glühens fester Körper 381
9. F. Richarz. Ueber die electrischen und magnetischen Kräfte der Atome 385
10. Hermann Ebert. Ueber die Bewegungsformen, welche den electromagnetischen Erscheinungen zu Grunde gelegt werden können 417
11. K. R. Koch. Ueber die Anwendung der Lichtwelle als Längennaturmaass. Eine Reclamation 432

Geschlossen am 15. Mai 1894.

Siebentes Heft.

1. J. Elster und H. Geitel. Weitere lichtelectrische Versuche 433
2. O. Lehmann. Eine neue Erscheinung beim Durchgung der Electricität durch schlechtleitende Flüssigkeiten 455
3. A. Heydweiller. Ueber Villari's kritischen Punkt beim Nickel 462

Seite

4. F. Himstedt. Ueber Versuche mit Tesla-Strömen 473
5. Kr. Birkeland. Bemerkungen über die Reflexion und die Resonanz der Hertz'schen electrischen Schwingungen. Erklärung der Hagenbach-Zehnder'schen Versuche 486
6. P. Drude. Berichtigung und Nachtrag zu meiner Notiz: „Zur Theorie magneto-optischer Erscheinungen 496
7. P. Drude. Zur Demonstration der Hertz'schen Versuche . 499
8. K. Ångström. Einige Bemerkungen anlässlich der bolometischen Arbeiten von Fr. Paschen 509
9. W. Wernicke. Ueber die Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes an dünnen Schichten 515
10. W. Voigt, Ueber eine anscheinend nothwendige Erweiterung der Theorie der Elasticität 536
11. U. Dühring. Vertheidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber Hrn. S. Young 556
12. W. C. Röntgen. Mittheilung einiger Versuche mit einem rechtwinkeligen Glasprisma 589
13. W. C. Röntgen. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Dielectricitätsconstanten des Wassers und des Aethylalkohols . 593
14. C. Déguisne. Ueber die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässeriger Lösungen bei 4° 604
15. G. Quincke. Ueber Wirbelbewegungen der Luft. 607

Geschlossen am 1. Juni 1894.

Achtes Heft.

1. A. Bock. Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von verschiedenen Metallen als Function der Temperatur 609
2. Peter Lebedew. Ueber die mechanische Wirkung der Wellen auf ruhende Resonatoren; I. Electromagnetische Wellen . . . 621
3. James Webster Low. Ueber die Schallgeschwindigkeit in Luft, Gasen und Dämpfen für einfache Töne verschiedener Tonhöhe 641
4. W. Voigt. Ueber Medien ohne innere Kräfte und über eine durch sie gelieferte mechanische Deutung der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen 665
5. Robert Haas. Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoefficient der Kupfer-Zinklegirungen 673

Seite

6. K. R. Koch und A. Wüllner. Ueber Ausbreitungswiderstand und Polarisation an Electroden von kleiner Oberfläche . . . 691
7. B. W. Stankewitsch. Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der dielectrischen Polarisation von Flüssigkeiten. 700
8. A. Kleiner. Zur Lehre vom Sitz der Electricität in Condensatoren 728
9. O. Grotrian. Zur Magnetisirung von eisernen Cylindern . . 735
10. Anton Abt. Magnetisches Verhalten des Moravitzaer Magnetits und des Stahls bei starken magnetisirenden Kräften und deren magnetische Momente in absoluten Maassen 749
11. B. Hasselberg. Ueber das Linienspectrum des Sauerstoffs . 758
12. B. Walter. Die günstigste Stellung einer Gauss'schen Platte 762
13. Bernhard Wiesengrund. Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinn-Legirungen 777

Geschlossen am 15. Juni 1894.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Quincke Fig. 1—12. — Lenard Fig. 13—15. — Schmidt Fig. 16—23.
„ II. Paschen Fig. 1—3. — Steiner Fig. 4—6.
„ III. Wiesengrund Fig. 1—13.

1894. ANNALEN № 5.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 52.

1. *Ueber die Messung der Oberflächenspannung des Wassers und Quecksilbers in Capillarröhren;* von *G. Quincke.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—12.)

§ 1. Die Oberflächenspannung derselben Flüssigkeit wird verschieden gross gefunden, je nachdem man zu ihrer Bestimmung benutzt:

a) Die Steighöhe an einer benetzten verticalen Planfläche.

b) Die Höhendifferenz von Kuppe und Bauch flacher Luftblasen in der Flüssigkeit oder flacher Tropfen der Flüssigkeit in Luft.

c) Das Gewicht, welches (dünne) Flüssigkeitslamellen an der Peripherie von Platten, Ringen oder geraden Stäben tragen können (verticale Platten, sogenannte Adhäsionsplatten oder Ringe, gerade Drähte der Cohäsionswaage).

d) Die Höhendifferenz der Flüssigkeit an zwei Stellen von bekannter Krümmung.

e) Die Schwingungsbäuche eines Strahls der Flüssigkeit, welcher aus einer elliptischen, dreieckigen etc. Oeffnung in einer dünnen Wand ausfliesst.

f) Die Schwingungszeit fallender Flüssigkeitstropfen.

g) Die Wellenlänge der kurzen kleinen Wellen, welche Erschütterungen von bekannter Periode auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit erzeugen.

h) Die Steighöhe der Flüssigkeit in einer Capillarröhre von bekanntem Radius.

i) Das Gewicht der Tropfen, welche an der Basis eines verticalen Cylinders (Glasrohres) von bekanntem Umfang langsam entstehen und abfallen.

Im allgemeinen geben die Methoden a) b) c) die grössten, h) und i) die kleinsten Werthe der Oberflächenspannung für

dieselbe Flüssigkeit. Die Unterschiede sind besonders gross für Wasser und Quecksilber, deren Oberflächenspannung schon bedeutend verkleinert ist, wenn sich sehr dünne Schichten fremder Substanz auf der reinen Oberfläche des Wassers oder Quecksilbers ausgebreitet und dieselbe verunreinigt haben.

Ich habe 1886 [1]) die Einwendungen zu widerlegen gesucht, welche gegen die von mir benutzten Beobachtungsmethoden a) und b) erhoben worden waren. Ich hielt dabei auf Grund meiner Untersuchungen von 1877 [2]) an der Ansicht fest, dass der Randwinkel von Wasser und wässerigen Salzlösungen in gläsernen Capillarröhren nur in seltenen Fällen 0^0, gewöhnlich 10 bis 30^0 ist. Directe Messungen [3]) ergaben ebenfalls den Randwinkel von Wasser und wässerigen Salzlösungen an reinen ebenen Plangläsern von ähnlicher Grösse. Nimmt man den Randwinkel für Planflächen und cylindrische Capillarröhren aus demselben Glase gleich gross an, wie es die Theorie der Capillaritätserscheinungen fordert, so würde damit auch erklärt sein, warum für Wasser und wässerige Salzlösungen die Oberflächenspannung mit Steighöhen in Capillarröhren kleiner gefunden wird, als mit der Höhe flacher Luftblasen.

Die Richtigkeit dieser Erklärung ist mehrfach bezweifelt worden, so 1886 von Volkmann [4]), und in neuerer Zeit von Lord Rayleigh. [5])

Seit meiner Entgegnung vom Jahre 1886 ist die Oberflächenspannung für Wasser verschiedentlich gemessen worden. Im hiesigen physikalischen Institute 1887 von Timberg mit flachen Luftblasen und Adhäsionsringen und von Lenard mit schwingenden Tropfen; ferner mit kleinen Wellen von Lord Rayleigh, der sie schon 1879 an Wasserstrahlen gemessen hatte; von Boris Weinberg mit Adhäsionsringen und von T. Proctor Hall mit Wägungen der Zugkraft von Flüssigkeitslamellen, die sich über einer ebenen Wasserfläche in einem verticalen Rahmen aus Glasstäben bildeten.

Die folgende Tabelle I enthält eine Zusammenstellung

1) G. Quincke, Wied. Ann. **27.** p. 219—228. 1886.
2) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 373. 374. 561. 1877.
3) G. Quincke, Wied. Ann. **2.** p. 152 u. ff. 1877.
4) Volkmann, Wied. Ann. **28.** p. 135. 1886.
5) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **30.** p. 397. 1890.

der Resultate der verschiedenen Methoden. Dabei sind die im C. G. S. System gegebenen Messungen von Lord Rayleigh (72,1 resp. 74 bis 75 C. G. S.) und Hall (72,96 C. G. S.) durch Division mit 981 cm sec^{-2} auf die früher von mir benutzten Einheiten, Gewichtsmilligramm und Millimeter reducirt worden. Für Reduction auf eine andere Temperatur habe ich die von Timberg gefundene Formel angewandt:

$$\alpha = \alpha_0 (1 - 0{,}002\,208\, t),$$

welche mit der Weinberg'schen sehr nahe übereinstimmt.

I.

Oberflächenspannung des Wassers.

Beobachter	Methode	$\alpha \frac{mg}{mm}$ bei 18°	bei 0°
1868 Quincke [1])	a) Steighöhe an vert. Planglas	8,375	8,708
1877 Quincke [2])	b) Luftblasen	7,881—8,415	8,207—8,749
1887 Timberg [3])	b) Luftblasen	7,878	8,204
1863 Wilhelmy [4])	c) Gewicht von verticaler Glasplatte	7,945	8,260
1887 Timberg [5])	c) Adhäsionsring aus Platin	7,831	8,236
1892 Weinberg [6])	c) Adhäsionsring aus Kupfer	7,83	8,16
1893 Proctor Hall [7])	c) Gewicht von Glasrahmen	7,437	7,695
1885 Magie [8])	d) Steighöhe von Flüssigkeit bekannter Krümmung	7,234	7,528
1879 Lord Rayleigh [9])	e) Schwingende Strahlen	7,35	7,64
1887 Lenard [10])	f) Schwingende Tropfen	7,5—7,8	7,798—8,110
1890 Lord Rayleigh [11])	g) Kurze Wellen	7,543—7,645	7,842—7,949
1877 Quincke [12])	h) Steighöhen in Capillarröhren	7,35	7,642
1882 Volkmann [13])	h) Steighöhen in Capillarröhren	7,46	7,76
1868 Quincke [14])	i) Fallende Tropfen	6,259	6,508

1) Quincke, Pogg. Ann. **135.** p. 640. 1868.
2) Quincke. Pogg. Ann. **160.** p. 355 und 358. 1877.
3) Timberg, Wied. Ann. **30.** p. 558. 1887.
4) Wilhelmy, Pogg. Ann. **119.** p. 186. 1863.
5) Timberg, Wied. Ann. **30.** p. 558. 1887.
6) B. Weinberg, Ostwald's Zeitschr. **10.** p. 50. 1892.
7) P. Hall, Phil. Mag. **36.** p. 410. 1893.
8) Magie, Wied. Ann. **25.** p. 430. 1885.
9) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29.** p. 72. 1879. — Worthington, Phil. Mag. **20.** p. 66. 1885.
10) Lenard, Wied. Ann. **30.** p. 232. 1887.
11) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **30.** p. 396. 1890.
12) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 371. 1877.
13) Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 363. 1882.
14) Quincke, Pogg. Ann. **135.** p. 638. 1868.

B. Weinberg und T. P. Hall geben auch eine ausführliche Uebersicht der früheren Messungen. Dabei bezeichnet der letztere die von mir vor 25 Jahren benutzte Methode a) als „augenscheinlich ohne praktischen Werth". [1]) Eine nähere Begründung dieser Behauptung fehlt leider. Ich persönlich halte diese Methode a) noch heute für gut, sobald die Glaswand, an der das Wasser in die Höhe steigt, vollkommen benetzt und von verticalen und parallelen Flächen begrenzt ist.

Das Verfahren des Hrn. Hall ist nur eine Modification der Methode c), durch Wägungen von Adhäsionsringen die Oberflächenspannung zu messen, welche Timberg und Weinberg angewandt haben. Es ist auffallend, dass Timberg und Weinberg denselben Werth der Oberflächenspannung gefunden haben, der etwa 5 Proc. grösser, als der von Hall ist. Hr. Hall betont die grosse Uebereinstimmung seiner einzelnen Wägungen und die Genauigkeit des von ihm gefundenen Werthes der Oberflächenspannung. Je schmutziger die Oberfläche ist, um so weniger werden neue Schmutzschichten von Einfluss sein und die Oberflächenspannung verkleinern können. Constanz der Resultate ist auf diesem schwierigen Gebiete der messenden Physik noch kein Beweis für die Genauigkeit, und gerade die geübtesten Beobachter haben die grössten Schwankungen zu verzeichnen. Es bleibt also immerhin möglich, dass die von Hrn. Hall benutzten Wasserflächen bei den verschiedenen Wägungen mit ähnlichen unmerklich dünnen Schichten fremder Substanz (von dem Glase des Glasrahmens?) bedeckt oder in ähnlicher Weise verunreinigt waren.

Die verschiedenen Methoden geben aber nicht nur verschiedene Werthe der Oberflächenspannung α des Wassers, sondern zeigen auch eine verschiedene Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit, welche ich als „elastische Nachwirkung" bei Flüssigkeitsoberflächen bezeichnet und näher untersucht habe. [2]) Man findet α in der Nähe verticaler Plan-

1) Hall, Phil. Mag. **36.** p. 386. 1892 „obviously of no practical value."

2) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 568. 1877.

flächen oder an flachen Luftblasen um so grösser, je kürzere Zeit seit der Entstehung der freien Oberfläche verflossen ist. Die Abnahme der Oberflächenspannung beträgt bei Wasser 6 bis 10 Proc. des ursprünglichen Werthes. Während diese Abnahme in engen Capillarröhren, von weniger als 1 mm Durchmesser, fehlt, ist sie in weiten Röhren um so bemerkbarer, je grösser der Durchmesser derselben ist. Die Oberflächenspannung des Wassers an Plangläsern oder flachen Luftblasen nähert sich also mit der Zeit, in 20 Stunden oder länger, dem Werthe, den sie in engen Capillarröhren sofort nach dem Entstehen besitzt.

Andere Flüssigkeiten, wie Alkohol und Quecksilber, zeigen eine ähnliche Abnahme der Oberflächenspannung um 5 bis 10 Proc. wie Wasser; wässerige Salzlösungen, selbst bei sehr geringer Concentration, eine Abnahme von 30 bis 40 Proc. des ursprünglichen Werthes, und mehr. Die Abnahme von α wird also wie das electrische Leitungsvermögen des Wassers durch Zusatz von Salzen zum Wasser erheblich vermehrt und es wäre denkbar, dass α für Wasser in Capillarröhren deshalb so klein gefunden wird, weil sofort bei der Entstehung der Flüssigkeitskuppe Glas oder Zersetzungsproducte des Glases im Wasser aufgelöst werden und die Oberfläche dadurch verunreinigt wird.

Wäre meine Vermuthung richtig, so müsste mit Capillarröhren aus verschiedenem Glas die Oberflächenspannung des Wassers verschieden gross gefunden werden.

§ 2. Ich habe daher für reines *Wasser* in Capillarröhren aus verschiedenem Glase die *mittlere Steighöhe* und den Randwinkel möglichst genau gemessen.

Die Messungen wurden mit Wasser der Heidelberger Wasserleitung angestellt, das ausserordentlich rein ist, nur sehr wenige feste Bestandtheile enthält und nach meiner langjährigen Erfahrung sich für diese Versuche ebensogut eignet, wie destillirtes Wasser aus den silbernen Destillationsapparaten einer grossen Mineralwasserfabrik. Das gewöhnliche destillirte Wasser der Laboratorien, besonders wenn es längere Zeit in Glasgefässen gestanden hat, ist weniger rein, als das Wasser der Heidelberger Wasserleitung.

Ein würfelförmiger Trog (Fig. 1) aus zusammengeschmol-

zenen Spiegelglasplatten von 5 cm Seite, welche mit einem leichter schmelzbaren Glasfluss zusammengekittet sind (von Leybold's Nachfolger in Köln) wurde gereinigt, in eine reine Porzellanschale unter den Hahn der Wasserleitung gestellt und ein Wasserstrahl in den offenen Glastrog geleitet, sodass das Wasser mehrere Stunden über den Rand überfloss und die stets frisch gebildete Oberfläche noch vorhandene Verunreinigungen mit fortnahm. Der Trog wurde aussen mit einem reinen leinenen Tuche abgetrocknet, der obere Theil des Wassers kurz vor dem Gebrauche abgegossen, die oben zugeschmolzene Capillarröhre mit zwei Kautschukringen oder einer Holzklammer vor einem Spiegelglasstreifen mit Millimetertheilung befestigt, der untere vorstehende Theil der Capillarröhre unter die frische Wasseroberfläche getaucht und die Theilung mit einer zweiten Holzklammer, wie sie für photographische Zwecke vielfach gebraucht werden, gegen die verticale Wand des Glastroges geklemmt und festgehalten.

Bei dem Abschneiden des zugeschmolzenen Endes der Capillarröhre steigt das Wasser in dieser in die Höhe. Die Capillarröhre wurde dann gehoben, sodass die Flüssigkeitskuppe an einer gut benetzten Stelle der Capillarröhre lag.

Um die Steighöhe genau messen zu können, ist am unteren Ende des Spiegelglasstreifens ein Glasstab mit aufwärts gebogener Spitze angeschmolzen oder angekittet. Diese Spitze liegt 2,5 cm von der Theilung entfernt und wird von unten der Flüssigkeitsoberfläche genähert, bis sie ihr Spiegelbild berührt.

Die Lage der Spitze gegen die Millimetertheilung wird bis auf 0,01 mm genau mit einer rechtwinkeligen Glasconsole gemessen.

Solche *Glasconsolen* (Fig. 2) werden aus zwei Objectträgern aus Spiegelglas von $48 \times 28 \times 1{,}4$ mm in der Weise hergestellt, dass man einen Kork von 25 mm Höhe und 34 mm Durchmesser in vier Quadranten schneidet und auf die beiden Kathetenflächen eines Quadranten mit schwarzem Siegellack zwei Objectträger aufkittet. Den Objectträger 2 (Fig. 3) legt man auf ein grösseres Planglas AB und drückt, während der Siegellack noch warm und weich ist, ein rechtwinkeliges Glasprisma P in den von dem Objectträger 1 und dem Planglas AB

gebildeten rechten Winkel, so lange, bis der Siegellack fest geworden ist. Das Planglas AB kann dabei zur Schonung mit einem Blatt Schreibpapier bedeckt werden. Die beiden Flächen 1 und 2 der Glasconsole bilden einen Winkel

$$\varphi = 90^0 \pm \nu \tag{1}$$

miteinander (Fig. 4). Je vollkommener das rechtwinkelige Glasprisma P ist, um so kleiner ist der Winkel ν. Derselbe beträgt nur wenige Minuten und wird gemessen, indem man die Glasplatte der Console auf einen an der Rückseite geschwärzten Objectträger 3 legt, beide mit den Fingern oder einer Holzklammer gegeneinander drückt, und in dem von den Flächen 1 und 3 gebildeten Winkelspiegel das Bild zweier Lichtlinien, vom Abstand σ voneinander, beobachtet.

Als Lichtlinien dienen zwei rechtwinkelig gebogene Platindrähte von 0,2 mm Durchmesser, welche mit dem horizontalen Ende an dem Querarm eines Glasröhrchens angeschmolzen sind (Fig. 5) und deren verticale Theile in eine nicht leuchtende Bunsen'sche Gasflamme eingeschoben werden (Fig. 5). Die Platindrähte werden durch Pressen zwischen zwei Objectträgern gerade gerichtet und das Glasröhrchen auf einen horizontalen Arm aus weichem, 1 mm dicken Kupferdraht aufgesteckt, der mit einem Kork leicht verschoben und gerichtet werden kann. Statt der glühenden Platindrähte in den beiden Rändern der Bunsen'schen Gasflamme kann man auch die beiden verticalen Theile einer electrischen Glühlampe nehmen.

Man sieht mit blossem Auge in den Winkelspiegel, sodass die Durchschnittslinie der spiegelnden Flächen vertical steht, und beide Flächen gleiche Winkel mit den einfallenden Strahlen einschliessen. Jede Lichtlinie gibt dann in dem Winkelspiegel zwei Bilder. Bei passender Entfernung ϱ des Winkelspiegels von der Lichtlinie decken sich das rechte Bild der linken und das linke Bild der rechten Lichtlinie und dann ist

$$\nu = \frac{\sigma}{4\varrho}. \tag{2}$$

Indem man zwischen die Fläche 1 und 3 bei A ein Kartenblatt oder einen dünnen Keil einschiebt, kann man den Winkel φ verkleinern. Nähern sich dabei die beiden Bilder

einer Lichtlinie, so ist v positiv; entfernen sie sich voneinander, so ist v negativ. Mit derselben Methode lässt sich der rechte Winkel des Glasprismas P controlliren, indem man nahezu normal durch die Hypotenusenfläche hindurch auf die beiden Kathetenflächen sieht.

Die Glasflächen müssen bei diesen Versuchen rein und staubfrei sein.

Die Glasconsole wird mit der Fläche 2 auf die Millimetertheilung gelegt, mit der Fläche 1 leicht gegen die Glasspitze gedrückt und mit einer Holzklammer an dem Spiegelglasstreifen befestigt. Blickt man nahezu parallel der Fläche 1 auf die Millimetertheilung, so sieht man das sehr helle Spiegelbild der Theilstriche in der Fläche 1. Ein Theilstrich liegt in der Fläche 1, wenn Strich und Spiegelbild des Striches sich decken. Ist der Theilstrich s um a mm von seinem Spiegelbilde entfernt, so liegt die Spiegelfläche selbst auf der Stelle

$$s_1 = s + \frac{a}{2}, \tag{3}$$

die Spitze auf dem Theilstriche

$$s_u = s_1 + v\,E = s + \frac{a}{2} + \frac{\sigma}{4\varrho}E, \tag{4}$$

wenn E die Entfernung der Spitze von der Fläche der Millimetertheilung ist.

Bei einer Versuchsreihe war z. B.

$\sigma = 17{,}5$ mm $\quad a = 1{,}00$ mm
$\varrho = 900$ „ $\quad E = 24$ „
$v = 17$ Min. $\quad s_1 = 3$ „
$s_u = 3 + 0{,}50 + 0{,}11 = 3{,}61$ mm.

Um noch 0,01 mm genau bestimmen zu können, benutze ich ein Kathetometermikroskop, bei dem 1 Sc. gerade 0,1 mm entspricht und 0,1 Sc. = 0,01 mm noch sicher geschätzt werden kann.

Ein gewöhnliches Mikroskop des Handels (E. Leitz, Wetzlar Nr. IV) mit einem Ocularmikrometer von 100 Sc. und dem Objectivsystem 1, dessen äusserste Linse abgeschraubt oder durch ein biconvexes Brillenglas von 11 cm Brennweite ersetzt wird. Indem man das Ocularrohr mehr oder weniger auszieht und dadurch die Vergrösserung stärker oder schwächer macht, findet man bald eine Stellung, bei der gerade 10 oder

20 Sc. des Ocularmikrometers ein oder zwei Theilen der Millimetertheilung entsprechen.

Das Mikroskoprohr mit Objectivsystem und Ocular wird aus dem gewöhnlichen Fusse des Mikroskops herausgezogen und in ein Lager (Fig. 6) eingelegt, das aus 1 cm dicken Brettchen von hartem Holz zusammengefügt ist. Dasselbe besteht aus zwei Y's, die auf einem horizontalen Brettchen von 13 × 5 × 1 cm in 6,5 cm Abstand aneinander befestigt sind. Zwei federnde Messingstreifen von 50 × 7,5 × 1,5 mm, an den Enden mit Loch und seitlichem Schlitz versehen, werden durch vier kleine Holzschrauben mit halbrunden Köpfen in der oberen Basis der Y's festgehalten und drücken das Mikroskoprohr von 27,5 mm Durchmesser sanft gegen die schrägen Flächen der Y's.

Das horizontale Mikroskop wird mit dem Holzlager auf einer horizontalen Spiegelglasplatte (von 175 × 175 × 3 mm) aufgestellt, der oberen Tischplatte eines auf drei Stellschrauben ruhenden Tischchens, das in verticaler Richtung verschoben und in verschiedener Höhe festgestellt werden kann.

Die Spiegelglasplatte ist mit drei Tropfen Kolophoniumkitt auf der unteren hölzernen Tischplatte befestigt, steht an allen Seiten 2 cm über diese vor und kann mit einer Dosenlibelle genau horizontal gerichtet werden.

Die Millimetertheilung mit Glasspitze, Glasconsole und Holzklammer wird auf einen zweiten ähnlichen Stelltisch mit Spiegelglasplatte vor dem Kathetometermikroskop aufgestellt und mit der horizontalen Theilung des Ocularmikrometers der Abstand a des Theilstriches s und seines Spiegelbildes bis auf 0,01 mm genau gemessen.

Auf demselben zweiten Stelltisch mit Spiegelglasplatte wird dann der würfelförmige Glastrog mit Wasser und Millimetertheilung aufgestellt und mit dem Mikroskop und verticaler Theilung des Ocularmikrometers der Abstand u der Glasspitze von ihrem Spiegelbilde in der horizontalen Wasserfläche gemessen. Die ebene Wasseroberfläche fällt dann mit dem Theilstrich

$$s_u + \frac{u}{2}$$

zusammen.

Darauf wird der Stelltisch mit dem Mikroskop gehoben, seine Tischplatte horizontal gestellt und mit dem Mikroskop der Abstand o des tiefsten Punktes der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr vom nächsten Theilstrich der Millimetertheilung gemessen. Dadurch ist $s_0 + o$, die Lage des tiefsten Punktes der Flüssigkeitskuppe, bekannt und die mittlere Steighöhe der Flüssigkeit ist

$$h = s_0 + o + \frac{r}{3} - \left(s_u + \frac{u}{2}\right), \tag{5}$$

wenn r den Röhrenradius an der Stelle der Flüssigkeitskuppe bezeichnet.

§ 3. *Randwinkel.* Um den Randwinkel w zu bestimmen, wurde die verticale Capillarröhre von unten beleuchtet und das von der Flüssigkeitskuppe total reflectirte Licht direct oder mit der Lupe beobachtet. Dabei war die Capillarröhre von einem Wassermantel umgeben, um die totale Reflexion des Lichtes an der Aussenwand der Capillarröhre zu vermeiden.

Eine kleine Glasröhre AB von 30 mm Höhe, 10 mm äusserem und 8 mm innerem Durchmesser (Fig. 7) wurde am oberen Rande eben geschliffen, die Capillarröhre mit dem oberen zugeschmolzenen Ende durch einen durchbohrten Kork K geschoben und mit diesem im unteren Ende der Glasröhre AB axial befestigt. Ueber die zugeschmolzene Capillarröhre wurde eine ebene Glimmerplatte mit passender Oeffnung gestreift, die Glasröhre AB mit einer horizontalen Holzklammer oder zwei Gummiringen, die in der Fig. 7 fortgelassen sind, an dem Spiegelglasstreifen vor der Millimetertheilung befestigt und dadurch das untere Ende der Capillarröhre in das Wasser getaucht. Das obere Ende der Capillarröhre wurde geöffnet, das Wasser stieg in der Capillarröhre auf. Die Capillarröhre wurde in dem Kork und die Glasröhre AB vor der Millimetertheilung so lange verschoben, bis die Flüssigkeitskuppe im Innern der Glasröhre AB lag, wenn die Glasspitze die ebene Wasseroberfläche berührte. Die Glimmerplatte wurde gelüftet, die Glasröhre AB durch eine Pipette mit Wasser gefüllt und die Glimmerplatte so aufgelegt, dass sie die obere Basis des Wassermantels bildete, welcher die Capillarröhre umgab.

Nach Messung der Lage der Kuppe und der ebenen Wasseroberfläche im Glastrog wird dieser an den Rand der

Tischplatte des Stelltisches geschoben und die Capillarröhre von unten durch ein Bündel paralleler Lichtstrahlen beleuchtet.

Auf die horizontale Kathetenfläche von 10 × 6 mm eines rechtwinkeligen Glasprismas wird ein Tropfen fettes Oel gebracht und damit das Prisma von unten am Rande der Spiegelglasplatte des Stelltisches befestigt. Das Licht einer leuchtenden Gasflamme fällt durch ein horizontales Collimatorrohr, eine kreisförmige Oeffnung im Brennpunkt einer achromatischen Linse, auf die verticale Kathetenfläche des Glasprismas, wird an der Hypotenusenfläche total reflectirt und als verticales Strahlenbündel durch Spiegelglasplatte, Glastrog und Wasser auf die verticale Capillarröhre geleitet, deren obere gerade abgeschnittene Basis dann hellleuchtend erscheint.

Ist das letzte Flächenelement der Flüssigkeitskuppe unter dem Winkel w gegen die Verticale geneigt, so bilden die an ihm reflectirten Lichtstrahlen den Winkel $2w$ mit der Glaswand der Capillarröhre im Innern des Wassers, innerhalb und ausserhalb der Glaswand der Capillarröhre, fallen mit dem Einfallswinkel $2w$ auf die obere Basis des cylindrischen Wassermantels und bilden in Luft den Winkel $2w_0$ mit der Verticalen, wo

$$\sin 2w_0 = 1{,}336 \,.\, \sin 2w \tag{6}$$

und 1,336 der Brechungsexponent des Wassers ist (Fig. 7).

Blickt das Auge des Beobachters in der Richtung RC durch die Glimmerplatte und das Wasser auf den Rand der Flüssigkeitskuppe in der Capillarröhre, so erscheint dieser Rand hell und wird dunkel, sobald man das Auge weiter der Capillarröhre nähert. Die Lage RC des austretenden Strahles, in welcher dem Auge der Lichtschein der Flüssigkeitskuppe verschwindet, bestimmt also $2w_0$ oder den Randwinkel w.

Man kann die Lage des austretenden Strahles RC durch einen kleinen ebenen Spiegel S an der horizontalen Axe eines Goniometers bestimmen, der neben der Capillarröhre aufgestellt und so gedreht wird, dass das Bild des Auges R im Spiegel neben dem verschwindenden Lichtschein am Rande der Flüssigkeitskuppe erscheint.

Oder man misst CD, den Abstand des Austrittspunktes der Lichtstrahlen aus der Glimmerplatte von der Capillarröhre

und OD, die Höhe der Glimmerplatte über der Flüssigkeitskuppe, und hat dann

$$\text{(7)} \qquad \operatorname{tg} 2w = \frac{CD}{OD}.$$

Bei einiger Uebung lernt man die Täuschungen vermeiden, welche von den vielfachen Reflexionen des Lichtes an den Wänden der Capillarröhre herrühren.

Für den Randwinkel $w = 0$ erscheint C hart an der Aussenwand der Capillarröhre. Letzteres tritt nur in einzelnen Fällen ein und nur dann, wenn die Capillarröhre aus einer dickeren Glasröhre frisch vor der Lampe gezogen ist und unmittelbar darauf die capillare Steighöhe gemessen wird.[1])

§ 4. *Röhrenradius.* Nach Messung der capillaren Steighöhe und des Randwinkels wird die Capillarröhre an der Stelle der Flüssigkeitskuppe mit dem Glasmesser gerade durchgeschnitten, das hängengebliebene Wasser durch Ausblasen entfernt, ein 5 bis 10 mm langes Stück abgebrochen und mit einem schrägen Wachsstäbchen normal auf einem Objectivträger befestigt (Fig. 8), sodass es mit seinem Spiegelbilde in einer geraden Linie liegt. Der Objectträger wird auf den Tisch eines gewöhnlichen Mikroskopes gelegt, mit einem Ocularmikrometer von 100 Sc. der Durchmesser an vier gleichmässig über die Peripherie vertheilten Stellen bis auf 0,1 Sc. genau gemessen und das arithmetische Mittel dieser Messungen als Durchmesser in Rechnung gebracht. Das Ocularmikrometer wurde durch Vergleichung mit einer in 0,1 mm getheilten Normalmillimetertheilung geaicht. Die letztere wurde ebenso wie die für Messung der Steighöhe benutzte Millimetertheilung mit einer von der kaiserl. Normal-Aichungs-Commission in Berlin geprüften Normaltheilung verglichen, indem man die getheilten Seiten der zu vergleichenden Maassstäbe aufeinanderlegte, und durch das Glas hindurch mit der Lupe oder dem Mikroskop durch Coincidenz oder Abweichung der Theilstriche die Fehler bestimmte.

Steighöhe und Röhrenradius lassen sich in der angegebenen Weise bis auf $^1/_{1000}$ genau messen.

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. 2. p. 155 ff. 1877.

§ 5. Die Oberflächenspannung α ist durch die Gleichung gegeben

$$\alpha = \frac{h\,r}{\cos w}\,\frac{\sigma}{2},$$

wenn σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnet.

Tabelle II gibt einige nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Messungen an Capillarröhren aus Jenaer Normalglas mit rothem Streifen, wie es für Normalthermometer benutzt wird; aus englischem Flintglas und dem neuen schwer schmelzbaren Jenaer Glas, das sehr wenig in Wasser löslich ist. Die Capillarröhren derselben Glassorte waren alle aus derselben weiteren Glasröhre gezogen und wurden entweder sofort zu den Messungen benutzt, oder, nachdem sie längere Zeit zugeschmolzen gelegen hatten. Bei dem Zuschmelzen wurden die Enden der Capillarröhre abgeschmolzen, ohne dass die Flammengase mit dem Innern der Röhre in Berührung kamen. Das Alter der Capillarröhren ist in der letzten Columne angegeben. Bei frisch gezogenen Röhren (Nr. 1 und 2, 12 und 13, 14 und 15) beobachtete ich mehrfach eine Zunahme der Steighöhe und eine Abnahme des Randwinkels mit der Zeit.

Die Wanddicke der Capillarröhren schwankte zwischen 0,05 und 0,2 mm.

Durch Emporziehen der Capillarröhre oder Neigen des Glastroges wurde dafür gesorgt, dass die Wasserkuppe an Stellen der Capillarröhre lag, die von Wasser vollständig bedeckt gewesen waren.

Die ersten drei Columnen der Tabelle II geben capillare Steighöhe h, Röhrendurchmesser $2\,r$ und Randwinkel w; die mit α und α_{18} überschriebenen Columnen, die mit Gleichung (8) berechnete Oberflächenspannung für die Beobachtungstemperatur und die mit Hülfe des Timberg'schen Temperaturcoefficienten berechnete Oberflächenspannung für 18°. Das specifische Gewicht des Wassers wurde dabei

für 15°	18°	20°
= 0,9992	0,9986	0,9984

gesetzt.

II.

Steighöhe von Wasser in Capillarröhren.

Nr.	h	$2r$	w	Temp. ° C.	α	α_{18}	Alter der Röhre
	Jenaer Normalglas (Spec. Gew. 2,5841)						
	mm	mm			mg	mg	
1	51,29	0,5832	8° 6′	16,9°	7,546	7,528	0h
2	51,70	„	3 19	„	7,543	7,525	„
3	50,38	0,5851	5 53	14,0	7,401	7,336	24h
4	29,08	1,023	9	18,4	7,519	7,526	24h
	Englisches Flintglas (Spec. Gew. 2,9346)						
5	61,28	0,4838	9° 2′	17,2°	7,497	7,484	2 Monate
6	54,97	0,5390	7 16	19	7,474	7,490	2 Monate
7	51,73	0,5740	5 9	15,8	7,447	7,411	0h
8	41,22	0,7166	6 52	19,6	7,427	7,453	0h
9	34,36	0,8635	6 24	18,5	7,456	7,467	2 Monate
	Jenaer Glas, schwer schmelzbar (Spec. Gew. 2,895)						
10	52,36	0,5674	5° 10′	17,2°	7,449	7,436	12h
11	49,87	0,5894	5 32	19,1	7,370	7,388	0h
12	45,69	0,6440	4 44	17,0	7,374	7,258	0h
13	46,35	„	3 29	„	7,469	7,453	„
14	41,75	0,7079	5 57	17,2	7,420	7,407	0h
15	42,41	„	?	„	7,497	7,484	„
16	32,65	0,9106	7 2	18	7,480	7,480	12h

In ganz frisch gezogenen Capillarröhren findet man häufig den Randwinkel des Wassers gegen Glas 0° oder so klein, dass er bei der Berechnung der Oberflächenspannung vernachlässigt werden kann.

Da bei der Messung des Randwinkels das Einpassen der Capillarröhre in den Kork und in die Oeffnung der Glimmerplatte längere Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich eine Reihe Messungen durchgeführt, bei denen auf die genaue Messung des Randwinkels verzichtet und nur die Steighöhe des Wassers in den frisch gezogenen Capillarröhren möglichst schnell nach deren Herstellung und der Durchmesser der Röhre gemessen wurde. Bei der Berechnung der Oberflächenspannung wurde dann der Randwinkel $w = 0$ angenommen.

Eine Abnahme der Steighöhe oder der Oberflächenspannung mit der Zeit, wie bei weiten Glasröhren oder flachen Luftblasen in Wasser (elastische Nachwirkung)[1]), konnte ich bei diesen engen Capillarröhren nicht wahrnehmen.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 570, 575, 576. 1877.

III.

Steighöhe von Wasser in frisch gezogenen Capillarröhren.

Nr.	h	$2r$	Temp.	α	α_{18}	α_0
			Jenaer Normalglas (2,5841)			
	mm	mm		mg	mg	mg
1	97,70	0,3046	15,5°	7,433	7,392	7,686
2	87,74	0,3399	16,8	7,450	7,430	—
3	65,90	0,4511	18,0	7,423	7,423	—
4	51,47	0,5903	14,8	7,591	7,537	—
5	37,91	0,7998	16,5	7,521	7,546	—
6	35,93	0,8459	16,9	7,591	7,573	—
7	28,64	1,064	16,5	7,607	7,592	—
8	21,61	1,425	16,6	7,870	7,846	8,158
			Englisches Flintglas (2,9346)			
9	67,72	0,4463	15,0	7,550	7,500	7,798
10	55,49	0,5434	16,4	7,530	7,503	—
11	47,45	0,6365	15,4	7,544	7,501	—
12	39,63	0,7796	16,0	7,716	7,682	—
13	31,67	0,9530	17,1	7,539	7,524	—
14	26,27	1,154	15,7	7,575	7,537	—
15	22,82	1,338	17,4	7,623	7,613	—
16	19,76	1,576	18,0	7,776	7,776	8,085
			Thüringer Glas (2,4517)			
17	64,98	0,4603	15,0	7,467	7,418	—
18	60,20	0,4953	18,7	7,428	7,439	—
19	32,10	0,9326	16,5	7,476	7,451	—
			Jenaer Glas, schwer schmelzbar			
20	66,85	0,4471	16,9	7,465	7,447	—

Resultate für Wasser.

Aus diesen Versuchen folgt:

1. Bei genauen Messungen der Oberflächenspannung α des Wassers durch Steighöhen in gläsernen Capillarröhren muss der Randwinkel berücksichtigt werden. Derselbe ist von 0^0 verschieden und im allgemeinen um so grösser, je längere Zeit seit Herstellung der Capillarröhren verflossen ist, analog meinen früheren Versuchen an ebenen Glasflächen.[1])

2. Mit Capillarröhren aus derselben Glassorte wird im allgemeinen die Oberflächenspannung des Wassers bei 18^0 um so grösser gefunden, je grösser der Durchmesser der Capillarröhre ist.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 2. p. 155. 1877.

3. Man findet die Oberflächenspannung des Wassers bei sonst ähnlichen Bedingungen in Capillarröhren aus dem leicht löslichen Thüringer Glase und dem schwer löslichen Jenaer Glase kleiner, als in Capillarröhren aus Jenaer Normalglas oder englischem Flintglas.

4. Diese Unterschiede sind so gross, dass sie nicht erklärt werden können durch die Fehler einer einzelnen Messung, die durchschnittlich bei Berücksichtigung des Randwinkels bis auf $^1/_{1000}$, ohne Berücksichtigung des Randwinkels bis auf $^5/_{1000}$ genau ist.

5. Eine Vergleichung der Tabellen II und III mit Tabelle I zeigt, dass in Röhren aus Jenaer Normalglas und englischem Flintglas die Oberflächenspannung α des Wassers grösser ist, als sie früher von mir und anderen in Capillarröhren aus anderem Glase gefunden wurde.

6. Für die weiten Capillarröhren aus Jenaer Normalglas und englischem Flintglas findet man α bei $18^0 = 7{,}846$ resp. 7,776 mg; also noch grösser, als mit den Methoden c, d, e, f, g, h, i, und beinahe ebenso gross, wie mit flachen Luftblasen, die man als Messungen in sehr weiten Glasröhren auffassen kann.

Wäre der Randwinkel nicht 0^0 gewesen, so würde α sogar noch etwas grösser sein.

7. Diese Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von dem Glas und der Weite der Capillarröhren lässt es möglich erscheinen, dass Glas oder Zersetzungsproducte des Glases sich im Wasser auflösen, an der Wasseroberfläche ausbreiten und die Oberflächenspannung erheblich modificiren und verkleinern. Man müsste dann aber weiter annehmen, dass durch das schwer lösliche Jenaer Glas die reine Wasserfläche ebenso oder noch mehr verunreinigt würde, als durch Jenaer Normalglas oder englisches Flintglas.

8. Die unter 7. angegebene Fehlerquelle könnte vielleicht auch bei den Wägungen des Glasrahmens des Hrn. Hall mitgewirkt haben. Sie reicht aber nicht aus, um die abweichenden Resultate von Lenard und Lord Rayleigh zu erklären und wird unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass die Messungen an flachen Luftblasen in Wasser und Alkohol (oder flachen Quecksilbertropfen in Luft)[1]) erst nach Stunden eine Abnahme der Oberflächenspannung um 6 bis 10 Proc. erkennen lassen

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 570, 575, 576. 1877.

und dass erst nach dieser Zeit der Werth erreicht ist, den die Messungen in Capillarröhren sofort nach dem Entstehen der Flüssigkeitskuppe zeigen.

§ 6. *Quecksilber.* Die Oberflächenspannung nicht benetzender Flüssigkeiten, wie Quecksilber, lässt sich in ähnlicher Weise mit Gleichung (8) aus der mittleren Depression $-h$ der Flüssigkeit in einer Capillarröhre vom Radius r berechnen, wenn gleichzeitig der stumpfe Randwinkel w der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre bekannt ist.

Die Glasspitze der Millimetertheilung wird dabei von oben der ebenen Quecksilberfläche genähert, bis sie ihr Spiegelbild berührt; die Depression wird durch das Glas der Millimetertheilung und des Glastroges hindurch mit dem Kathetometermikroskop bis auf 0,01 mm genau abgelesen. Der Röhrenradius darf nicht zu klein gemacht werden, um w noch genau bestimmen zu können. Der spitze Randwinkel $\Theta = 180 - w$ wird mit einem ebenen Spiegel gemessen, der an einer horizontalen Goniometeraxe drehbar ist.

An eine Spiegelglasplatte von $75 \times 25 \times 2$ mm mit Millimetertheilung (Fig. 9) kittet man seitlich mit Siegellack einen zweimal rechtwinkelig gebogenen Glasstreifen von 6 mm Breite und 2 mm Dicke, dessen Ende zu einer 35 mm langen, abwärts gekehrten Spitze ausgezogen ist. Diese Spitze ist 25 mm von der Glasplatte und 30 mm vom unteren Ende der Theilung entfernt. Ihre Lage gegen die Theilung ergiebt sich in der § 2 beschriebenen Weise mit einer Glasconsole durch Gleichung (4) bis auf 0,01 mm genau. Ueber die Glasplatte wird oberhalb der Spitze ein 5 mm breiter Kautschukring gestreift, durch denselben die Spitze eines frisch gezogenen hohlen Glasfadens von 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser gesteckt, die Glasplatte mit der schwach erwärmten Capillarröhre durch eine Holzklammer an der verticalen Vorderwand des würfelförmigen Glastroges befestigt und der Glastrog durch einen Papiertrichter mit reinem Quecksilber gefüllt, das sich glatt an die verticalen Glaswände anlegt.

Millimetertheilung und Capillarröhre sind durch die Vorderwand des Glastroges sichtbar und werden durch den hydrostatischen Druck des Quecksilbers in dieser Lage erhalten. Der Glastrog wird auf einen horizontalen Tisch neben einem

ebenen Spiegel von 30 × 10 × 1 mm aufgestellt, der an der horizontalen Axe eines Goniometers befestigt und so gerichtet wird, dass die Vorderseite des Glastroges parallel der Spiegelfläche steht, wenn der Zeiger des Goniometers auf 0° weist, indem man das Bild des Auges (oder eines Diopters in einem Kartenblatt) im Spiegel und in der Vorderseite des Glastroges zusammenfallen lässt. Goniometer und Glastrog stehen dabei vor einem Fenster, die Goniometeraxe parallel der Fensterfläche.

Nachdem die zugeschmolzene Spitze des Capillarrohres entfernt und das Quecksilber in demselben aufgestiegen ist, misst man die mittlere Depression h durch Beobachtung der Höhen der Quecksilberfläche ausserhalb und innerhalb der Capillarröhre, ähnlich wie bei Wasser (§ 2), indem man mit dem Kathetometermikroskop den Abstand der Glasspitze von ihrem Spiegelbilde in der ebenen Quecksilberfläche und den Abstand der Quecksilberkuppe im Capillarrohr von dem nächsten Theilstrich der Millimetertheilung misst. Zu der Höhendifferenz der ebenen Quecksilberfläche und der Quecksilberkuppe hat man noch eine kleine Länge φ_c zu addiren, um die mittlere Depression h des Quecksilbers zu erhalten oder die Höhe eines geraden Cylinders von gleichem Volumen wie die Luft in der Capillarröhre zwischen Kuppe und Quecksilberniveau. φ_c wurde durch Schätzung bestimmt. Es beträgt etwa $^1/_3$ der Höhe der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre und war kleiner als 0,1 mm.

Den Randwinkel Θ in der Capillarröhre bestimmt man mit dem Bilde des Fensters in der Quecksilberkuppe, indem man das Auge zwischen Fenster und Capillarröhre hält, etwas seitlich von der durch beide gelegten Verticalebene, und dann Kopf und Auge soweit senkt, dass das Bild des Fensters oder der Lichtfleck am Rande der kleinen Quecksilberkuppe gerade verschwindet. Der Planspiegel wird mit der Goniometeraxe so lange gedreht, bis das Bild des oberen Fensterrandes F (Fig. 10) in gleicher Höhe mit der Quecksilberkuppe erscheint. Hat das Auge für beide Beobachtungen dieselbe Lage, so steht die Fläche des ebenen Spiegels parallel der spiegelnden Quecksilberfläche am Rande der Kuppe und die am Goniometer abgelesene Drehung gibt direct den spitzen Randwinkel Θ. Die Drehungsaxe des Spiegels und die Quecksilberkuppe müssen dabei nahezu in derselben Horizontalebene liegen.

Die Beobachtungen gaben folgende Resultate:

IV.

Depression von Quecksilber in Capillarröhren.

$-h$	$2r$	Θ	σ	α
mm	mm			mg / mm
18,92	0,5166	53° 42′	13,54	55,91
24,29	0,4239	49° 27′	13,54	52,25
			Mittel	54,08

Beobachter	Frühere Messungen gaben	
	Methode	Oberflächenspannung α
1858 Quincke [1])	b) Flache Tropfen	53,1 mg / mm
1883 Bashforth [2])	b) Kleine Tropfen	34 „ „
1885 Magie [3])	d) Höhe und Krümmung	46 „ „

Aehnliche Messungen in Capillarröhren aus Jenaer Normalas wurden mit ganz reinem Quecksilber angestellt, welches h durch trockene Destillation von Quecksilberoxyd erhalten atte. Dass Quecksilber wurde, wie bei meinen früheren Verchen (Pogg. Ann. 105. p. 19. 1858) längere Zeit mit reiner hlorwasserstoffsäure erwärmt, um die letzten Spuren beigeengten Oxyds zu entfernen, wiederholt mit warmem destillirten Vasser gewaschen und getrocknet, indem man dasselbe aus nem Papiertrichter mit feiner Oeffnung in eine warme Porllanschale ausfliessen liess.

Die Versuche ergaben:

IV a.

Depression von reinem Quecksilber aus Quecksilberoxyd in Capillarröhren aus Jenaer Normalglas.

$-h$	$2r$	Θ	Temp.	α
mm	mm			mg / mm
15,78	0,6418	52° 26′	16,5°	56,30
14,68	0,6829	53 0	20,1	56,43
11,52	0,8695	51 28	16,3	54,50
11,32	0,8616	53 44	17,0	55,88
		Mittel 52° 40′	17,5°	55,78

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **105.** p. 1—48. 1858.

2) F. Basforth, An Attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. 4°. p. 80. Cambridge 1883.

3) W. F. Magie, Wied. Ann. **25.** p. 428. 1885.

Meine früheren Messungen an flachen Tropfen von reinem Quecksilber im luftleeren Raum mit Berücksichtigung des Einflusses des Tropfendurchmessers und meine Kritik[1]) der Messungen von Bashforth und Magie werden durch diese Versuche lediglich bestätigt.

Uebrigens nahmen Depression und Oberflächenspannung des Quecksilbers verhältnissmässig schnell ab, indem sich aus der Luft Dämpfe auf der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre condensiren, die condensirte Flüssigkeit sich auf der reinen Quecksilberoberfläche ausbreitet und die Oberflächenspannung verkleinert.

§ 7. Die eben beschriebene Methode erfordert beträchtliche Mengen Flüssigkeit. Stehen nur geringe Mengen Flüssigkeit zur Verfügung, so benutzt man zur Messung der Oberflächenspannung eine Beckmann'sche Pipette, ein U-Rohr mit einem engen Schenkel vom Radius r und einem weiten vom Radius R (Fig. 11).[2])

Das U-Rohr wird mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, der einige Tropfen Salpetersäure beigemengt sind, in siedendem Wasser erhitzt, entleert. Dann wird heisses Wasser durchgesogen, der Apparat einige Zeit mit Wasser gefüllt gelassen, um die letzten Spuren Säure zu entfernen, und durch Durchsaugen von erwärmter Luft getrocknet.

Die Höhendifferenz h der Flüssigkeit im engen und weiten Schenkel des U-Rohrs wird an einer verticalen Millimetertheilung gemessen, die mit 10 und 15 mm langen Strichen auf einem Spiegelglasstreifen von $80 \times 20 \times 2$ mm angebracht ist (Fig. 12). Den Fuss des Glasstreifens bildet ein mit der Holzsäge eingeschnittener Kork, der auf einem Objectträger mit Siegellack so aufgekittet ist, dass der in den Einschnitt eingeschobene Glasstreifen mit seinem Spiegelbilde im Objectträger eine gerade Linie bildet, also senkrecht zum Objectträger steht.

Man bringt einige Kubikcentimeter der Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung gemessen werden soll, in das gereinigte U-Rohr, befestigt es mit einer Holzklammer an dem Glasstreifen vor der Millimetertheilung, sodass die Flüssigkeitskuppe im

1) G. Quincke, Wied. Ann. 27. p. 220. 1886.
2) Beckmann, Ostwald Zeitschr. 2. p. 643. 1888.

weiteren Schenkel auf einen langen Theilstrich der Millimetertheilung fällt und liest mit der Lupe oder dem Kathetometermikroskop in der oben § 2 beschriebenen Weise den mittleren Höhenunterschied der Flüssigkeitskuppen bis auf 0,1 oder 0,01 mm genau ab.

Der Radius r und R des engen und weiten Schenkels des U-Rohrs an der Stelle der Flüssigkeitskuppen wird, wenn das U-Rohr noch zu weiteren Versuchen dienen und nicht zerschnitten werden soll, in folgender Weise gemessen. Man setzt das mit gefärbter Flüssigkeit gefüllte U-Rohr mit seinem Messingfuss F (Fig. 11) in einen würfelförmigen Trog aus Spiegelglasplatten, der mit Benzol gefüllt ist, also einer Flüssigkeit von nahezu demselben Brechungsexponenten, wie das Glas des U-Rohrs. Man misst direct mit dem Kathetometermikroskop den Durchmesser des engen und weiten Schenkels des U-Rohres in Scalentheilen des Ocularmikrometers in zwei auf einander senkrechten Verticalebenen und nimmt aus diesen beiden Messungen das arithmethische Mittel. Den Werth eines Scalentheiles bestimmt man an einer in dem Benzol aufgestellten Millimetertheilung oder mit dem genau gemessenen äusseren Durchmesser der Schenkel des U-Rohres.

Nennt man w und Ω den Randwinkel der Flüssigkeit im engen und weiten Schenkel des U-Rohres, so ist die mittlere Höhendifferenz h der Flüssigkeitskuppen durch die Gleichung gegeben

$$h = \frac{2\alpha}{\sigma}\left(\frac{\cos w}{r} - \frac{\cos \Omega}{R}\right) \tag{9}$$

oder die Oberflächenspannung α der Flüssigkeit vom specifischen Gewicht σ

$$\alpha = \frac{h r}{\cos w} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{r}{R} \cdot \frac{\cos \Omega}{\cos w}\right)} \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \tag{10}$$

Dabei ist an der Lage jeder Flüssigkeitskuppe die in § 2 Gleichung (5) mit $r/3$ und in § 6 mit φ_c bezeichnete Correction anzubringen.

Für benetzende Flüssigheiten geht die Gleichung (10) über in

$$\alpha = h r \cdot \frac{1}{1 - \frac{r}{R}} \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \tag{11}$$

Bei drei verschiedenen Apparaten aus Jenaer Normalglas, englischem Flintglas und Thüringer Glas fand ich für reines Wasser.

V.

Höhendifferenz von Wasser im U-Rohr.

Apparat Nr.	h	$2r$	$2R$	Temp.	α	α_{18}	
	mm	mm	mm		mg/mm	mg/mm	
20	40,51	0,6905	9,588	17,9°	7,529	7,527	Jen. Normalglas
15	35,49	0,8065	8,755	20,0	7,866	7,901	Flintglas
2	35,78	0,754	10,10	16	7,283	7,251	Thür. Glas

Da die Randwinkel bei diesem Apparat nicht gemessen werden konnten, berechnete ich die Oberflächenspannung α mit der Gleichung (11).

Für Quecksilber wurden die Randwinkel w und Ω wieder wie in § 6 durch einen Planspiegel bestimmt, der neben dem U-Rohr mit einer horizontalen Goniometeraxe gedreht wurde, bis er parallel dem letzten Element der Quecksilberkuppe stand. Meist findet man für den engen und weiten Schenkel des U-Rohres den Randwinkel so nahe gleich, dass der Quotient der Cosinus in Gleichung (10) $= 1$ gesetzt werden kann. In der Tabelle IV. ist der spitze Winkel $\Theta = 180 = w$ angegeben.

VI.

Höhendifferenz von Quecksilber im U-Rohr.

Apparat-Nr.	$-h$	$2r$	$2R$	Θ	Temp.	α
	mm	mm	mm			mg/mm
20	15,58	0,6905	9,588	39° 8′	?	50,58
20	14,84	„	„	45 8	17,3	52,99
15	12,72	0,8065	8,755	41 6	?	50,76

Die Resultate entsprechen den Messungen in dem würfelförmigen Glastrog nach der ersten Methode. Die erste Methode ist aber genauer, da für die ebene Flüssigkeitsoberfläche im Glastrog die Correction $\varphi_c = 0$ ist.

Heidelberg, den 7. Februar 1894.

2. *Ueber die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen; von Philipp Lenard.*

(Hierzu Taf. I Fig. 13—15.)

1. Durchlaufen Kathodenstrahlen ein magnetisches Feld, so ist ihre sonst geradlinige Bahn im allgemeinen gekrümmt; sie werden durch den Magneten abgelenkt. Die Ablenkung ist auch in gleichem Magnetfelde nicht immer von gleicher Grösse; man findet sie in einem gewöhnlichen Entladungsrohre um so grösser, je höher der Gasdruck ist.

Hierbei stimmt das Verhalten der Kathodenstrahlen überein mit dem Verhalten eines Stromes träger, negativ geladener, von der Kathode fortgeschleuderter Theilchen. Die Bahnen solcher Theilchen würden in der That im Magnetfelde gekrümmt sein, und zwar um so stärker gekrümmt, je geringer ihre Geschwindigkeit ist[1]), also, wie die Kathodenstrahlen, im dichteren, widerstehenderen Gase stärker gekrümmt, als im dünneren.

Diese Uebereinstimmung zwischen Kathodenstrahlen und strahlender Materie, welche man auch in anderen Erscheinungen der Strahlen wiederfindet, und welche seit Crookes' Versuchen von vielen Physikern sogar als allgemein bestehend angesehen wird, kann gleichwohl nur eine äusserliche sein, wenn der früher[2]) gezogene Schluss, dass Kathodenstrahlen Vorgänge im Aether sind, bündig war. Dass die Uebereinstimmung in der That nur eine äusserliche ist, scheinen mir nun noch besonders die folgenden Versuche zu erweisen, in welchen die Uebereinstimmung insofern gänzlich fehlt, als Umstände, welche von grösstem Einfluss sein müssten auf die Geschwindigkeit strahlender Materie, sich als vollkommen einflusslos zeigen für die Grösse der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen.

1) Stokes, Proc. Roy. Soc. **24.** p. 405 f. 1876; Riecke, Wied. Ann. **13.** p. 191. 1881; Schuster, Proc. Roy. Soc. **37.** p. 332. 1884.

2) Lenard, Wied. Ann. **51.** p. 248. 1894.

Die Versuche zeigen, dass die Grösse der magnetischen Ablenkung überhaupt nicht beeinflusst wird durch das Medium, in welchem die Strahlen beobachtet werden; dass vielmehr die Ablenkbarkeit einer und derselben Art von Kathodenstrahlen stets unveränderlich die gleiche bleibt, in allen Gasen, bei allen Drucken, bei jeder Intensität der Strahlen und auch dann, wenn dieselben eine vorgeschobene Metallwand zu durchsetzen hatten; dass dagegen bei verschiedenen Gasdrucken Kathodenstrahlen verschiedener Arten erzeugt werden, welchen Ablenkbarkeit in verschiedenem Grade zukommt.

2. Wir erzeugen die Kathodenstrahlen zu unseren Versuchen in dem schon früher[1]) beschriebenen Entladungsrohre, *E E* Fig. 13, aus welchem sie durch das luftdicht schliessende Aluminiumfenster *F* heraustreten in den Beobachtungsraum. Dieser Raum ist von dem Glasrohre *Br* umgeben, welches dicht an die Fensterwand *m m* schliesst, und welches mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden ist.[2]) Der Beobachtungsraum kann daher mit beliebigen Gasen von beliebiger Verdünnung erfüllt werden. Eine zweite Quecksilberluftpumpe evacuirt das Entladungsrohr. Im Beobachtungsraume sondert ein verschiebbares Diaphragma[3]) *D* mit 1,9 mm weiter Oeffnung ein schmales Strahlenbündel ab, welches auf dem ebenfalls verschiebbaren phosphorescenzfähigen Schirme[4]) *S* als Lichtfleck sich abbildet. Die Lage dieses Fleckes wird abgelesen an einer auf dem Schirme selbst befindlichen Scala. Wird alsdann ein kleiner, aber kräftiger Hufeisenmagnet *N M* in bestimmter Stellung an das Rohr gebracht und die Lage des Fleckes wieder abgelesen, so ist die magnetische Ablenkung der Strahlen gemessen durch die Differenz beider Ablesungen. Der Magnet wurde stets so an das Beobachtungsrohr gebracht, dass seine Schenkel dieses Rohr zwischen sich nehmen, wie es die Fig. 13 (von oben gesehen) andeutet, und es ist der Nordpol des Magneten stets als oberhalb, der Südpol als unterhalb des Rohres befindlich vorausgesetzt. Die Strahlen sind dann gegen den Magneten,

1) Vgl. l c. p. 227.

2) Die Anordnung ist eine der früher (p. 251) beschriebenen, nur ist das Beobachtungsrohr jetzt verkürzt auf 50 cm Länge.

3) Vgl. l. c. p. 245 und Taf. IV Fig. 10a.

4) Vgl. l. c. p. 230 u. 257 und Taf. IV Fig. 11b.

nach Φ, hingelenkt; die entgegengesetzt gerichtete Ablenkung bei entgegengesetzter Stellung der Pole wäre nahezu von gleicher Grösse. Der Magnet kann leicht und sicher immer wieder in dieselbe Stellung zurückgebracht werden, denn der Abstand seiner Polenden ist kleiner, als der Durchmesser des Beobachtungsrohres; beide Polenden berühren daher das Rohr, und zwar an bestimmten Punkten. Eine kleine Verschiebung oder Drehung des Magneten in irgend welchem Sinne aus dieser seiner bestimmten Stellung ändert übrigens die Grösse der Ablenkung nicht merkbar. Grosse Verschiebungen sind natürlich von Einfluss. Verschieben wir den Magneten gleitend am Rohre aus der in der Fig. 13 dargestellten Lage bis an die Fensterwand $m\,m$, so nimmt die Grösse der Ablenkung erst langsam zu, bis der Magnet das Diaphragma D überschritten hat, alsdann nimmt sie wieder ab; sie wird sehr klein, wenn der Magnet an der Fensterwand angekommen ist. Dieses Verhalten ist erklärlich, wenn das starke Feld des Magneten auf einen kleinen Raum beschränkt ist, wenn also die Strahlen, welche in allen Richtungen aus dem Fenster treten, nur beim Vorbeilaufen an dem Magneten um einen bestimmten Winkel gebogen werden, im übrigen aber fast geradlinig verlaufen.

Die im Folgenden als gewöhnlich vorausgesetzten Abstände des Diaphragmas, Magneten und Schirmes von einander und vom Fenster sind die in der Figur verzeichneten. Wird von einer Verschiebung die Rede sein, so werden stets Diaphragma, Magnet und Schirm um gleiche Strecken verschoben, sodass diese drei beweglichen Theile ihre relative Lage stets beibehalten. Zwischen Fenster und Diaphragma war in den meisten Fällen noch die Blende B mit 17 mm weiter Oeffnung eingeschaltet. Diese Blende hat keinen Einfluss auf den Phosphorescenzfleck und auf dessen Ablenkung, sie beseitigt aber die schwache diffuse Erhellung des Schirmes, welche sonst eintreten würde, weil das Diaphragma nicht völlig dicht an die Glaswand schliesst.

3. Es seien nun zunächst alle Bedingungen der Erzeugung constant gehalten, insbesondere sei der Gasdruck im Entladungsrohre so regulirt, dass die ihn bemessende Funkenlänge[1]) beständig 2,8 cm beträgt.

1) *B*, l. c. Taf. IV Fig. 1. Vgl. auch l. c. p. 228, 249, 250.

Während wir nun auf die Grösse der Ablenkung des Phosphorescenzfleckes im Beobachtungsraume achten, werde daselbst die atmosphärische Luft von 33 mm bis auf 0,021 mm Druck verdünnt. Diese beträchtliche Druckänderung, welche fast hundertmal grösser ist als das Druckintervall, innerhalb welchem die Ablenkung von Kathodenstrahlen jemals vorher beobachtet werden konnte, bringt nicht die geringste, sicher bemerkbare Aenderung in der Lage des abgelenkten Fleckes hervor. Die Verdünnung wurde in 13 Stufen ausgeführt und jedesmal die Grösse der Ablenkung gemessen. Sie schwankte unregelmässig, von Entladung zu Entladung, zwischen 9,5 mm und 10,5 mm hin und her; gleiche Schwankungen von Entladung zu Entladung wurden auch dann beobachtet, wenn der Gasdruck im Beobachtungsraume constant blieb. Grössere Drucke als 33 mm waren der Natur der Sache nach nicht anwendbar; es war dann der Phosphorescenzfleck in dem trüben Medium zu unscharf begrenzt und zu gross, als dass seine Lage genau angebbar gewesen wäre.

4. Halten wir nun aber umgekehrt den Gasdruck im Beobachtungsraume constant und ändern den Druck im Entladungsrohre, so hat dies sogleich sehr deutlichen Einfluss auf die Lage des abgelenkten Fleckes. Die geringste Druckänderung macht sich bemerkbar; schon ein Heben oder Senken des Quecksilberniveaus im Pumpengefässe um einige Centimeter genügt, um den abgelenkten Fleck zu verschieben. Dieselbe geringe Aenderung des Druckes im Entladungsrohre macht sich auch bemerkbar an der Schlagweite, welche diesen Druck bemisst. Einer Aenderung dieser Schlagweite von 2 cm auf 4 cm entspricht eine Aenderung der Grösse der Ablenkung von 12,2 mm auf 8,5 mm. Vergrösserung des Gasdruckes im Entladungsrohre hat also Vergrösserung der Ablenkung zur Folge, und der Sinn der Aenderung stimmt überein mit dem in gewöhnlichen Entladungsröhren beobachteten. Wir haben aber nun erfahren, dass die bei verschiedenen Gasdrucken in gewöhnlichen Entladungsröhren beobachtete Verschiedenheit der Ablenkungen ihren Grund nicht in der Verschiedenheit des Mediums hat, in welchem die Ablenkung beobachtet wird, sondern in der Verschiedenheit der Strahlen selbst, welche bei verschiedenen Gasdrucken erzeugt wurden.

5. Um die Unabhängigkeit der Ablenkungen vom Medium im Beobachtungsraume weiter zu prüfen, halten wir wieder die Erzeugungsbedingungen constant, wie vorher (3.), ersetzen aber jetzt die atmosphärische Luft im Beobachtungsraume durch Wasserstoffgas. Bei 422 mm Druck wird dieses Gas eben klar genug für die Beobachtung. Die Ablenkung ist wieder = 10 mm (± 0,5 mm), wie in Luft. Sie bleibt auch unverändert die gleiche bei stufenweiser Verdünnung des Wasserstoffgases bis zu 0,012 mm Druck. 20 verschiedene zwischenliegende Drucke wurden versucht.

Auch in Sauerstoff und in Kohlensäure war die Ablenkung constant = 10 mm, bei allen versuchten Drucken (3,3 mm bis 0,034 mm in Sauerstoff, 10 mm bis 3 mm in Kohlensäure).

6. Die Strahlen behalten die Grösse ihrer Ablenkbarkeit auch ihrer ganzen Länge nach bei. Wir prüfen dies, indem wir Diaphragma, Magneten und Schirm gemeinschaftlich weiter und weiter vom Fenster entfernen, unter sonst gleichbleibenden Umständen, und jedesmal die Grösse der Ablenkung messen. Dieser Versuch wurde ausgeführt in Wasserstoffgas von 37,5 mm Druck bei 5 und 10 cm Entfernung zwischen Fenster und Diaphragma; bei 12 mm Druck und 5, 10, 15, 30 cm Entfernung; endlich bei 1,5 mm Druck und 5, 15, 30 cm Entfernung. Die Ablenkung blieb stets = 10 mm.

7. Dass die Grösse der Ablenkung auch unabhängig ist von der Intensität der Strahlen, zeigten schon die bisherigen Versuche an. Denn diese Intensität war in den verschiedenen durchstrahlten Medien und in den verschiedenen Abständen vom Fenster sehr verschieden, zu schliessen nach der aus früherem bekannten verschiedenen Durchlässigkeit dieser Medien sowohl, als auch direct nach der Helligkeit des Phosphorescenzfleckes.

Um diese Unabhängigkeit noch besonders zu prüfen, wurde ein Aluminiumschirm dicht am Fenster in den Beobachtungsraum eingefügt. Dieser Schirm konnte nach Belieben in den Weg der Strahlen gestellt oder aus demselben wieder entfernt werden. Im ersteren Falle mussten also die aus dem Fenster tretenden Strahlen noch die 0,005 mm dicke Aluminiumschicht des Schirmes (doppelte Fensterdicke, 15fache Blattaluminiumdicke) durchsetzen, was ihre Intensität sehr merklich schwächte;

im zweiten Falle blieben sie ungeschwächt, wie bisher. Die Lage des abgelenkten Fleckes an der Scala des phosphorescenzfähigen Schirmes wurde nun beobachtet bei abwechselnd vor- und weggeschobenem Aluminiumschirme, ohne dass je eine Verschiebung hätte aufgefunden werden können. Der Versuch wurde ausgeführt in Luft von 0,024 mm Druck, in Wasserstoff von 20 mm Druck und in Sauerstoff von 0,03 mm Druck. Die Einrichtung des benutzten Aluminiumschirmes zeigt Fig. 13a (perspectivisch). *e e* ist ein Streifen Eisenblech, *g d* ein quer darangelötheter Draht; beide sind nach dem Krümmungsradius des Beobachtungsrohres gebogen. Der Draht trägt einerseits den undurchlässigen Blechschirm *d d* mit der 1,7 mm weiten, also fenstergrossen Oeffnung *f*, andererseits das Gegengewicht *g*. Die Oeffnung *f* ist (von der Rückseite) mit der Aluminiumfolie von der angegebenen Dicke bedeckt; sie befindet sich in solcher Höhe, dass sie genau an das Fenster zu liegen kommt, wenn der Schirm mit Hülfe eines Magneten an dasselbe herangeschoben wird. Dies ist die Lage, in welcher der Schirm sich im Wege der Strahlen befindet; soll der Weg der Strahlen wieder frei werden, so wird der Schirm um 90° um die verticale Linie *x x* gewendet. Bei Benutzung dieses Schirmes war die Blende *B*, Fig. 13, entfernt.

Es gelang also überhaupt nicht, durch irgendwelche Veränderungen im Beobachtungsraume etwas an der Ablenkbarkeit der Strahlen zu ändern, d. h. an der Grösse deren Krümmung in gegebenem Magnetfelde.

8. Schärfer noch als bisher wurde die Constanz der Ablenkungen in der folgenden Weise geprüft. Der kleine Magnet wurde durch ein grosses, sehr kräftiges magnetisches Magazin ersetzt, welches fest am Beobachtungsrohre aufgestellt, dasselbe zwischen seine Schenkel nahm (Fig. 14). Die Strahlen wurden nun viel stärker gekrümmt als vorher; der Fleck würde nicht mehr auf den früher benutzten Schirm fallen, sondern auf die Glaswand. Der jetzt zu benutzende Schirm, ein Streifen Pentadecylparatolylketonpapier[1]) *S S*, liegt deshalb an der inneren Rohrwand an und fängt so den Fleck *Φ* auf. Parallel mit dem Schirme, aber etwas unterhalb desselben, ist aussen am Rohre die Millimeterscala *σ σ* befestigt, deren

1) Vgl. l. c. p. 230.

Nullpunkt in der Ebene des Diaphragmas *D* liegt. Ein verticaler Draht *d d* ist gleitend der Scala entlang verschiebbar; er vermittelt die Ablesung der Lage des Phosphorescenzfleckes an der Scala. Bei Einstellung des Drahtes auf den Fleck ist dem Auge ein etwas entfernter, fester Standpunkt angewiesen, um Parallaxe zu vermeiden. Diese Einstellung geschieht im Dunklen; erst wenn sie vollendet ist, wird die Scala beleuchtet, um die Lage des Drahtes an ihr abzulesen. Dieses Verfahren der Ablesung hat dem früher benutzten, directen gegenüber der Vortheil, dass es von Voreingenommenheit in keiner Weise beeinflusst werden kann. Um möglichst constante Erzeugungsbedingungen zu haben, wurde folgendermaassen verfahren. Vor jeder einzelnen Ablesung war der Gasdruck im Entladungsrohr etwas zu hoch genommen, als dass Funken zwischen den auf 2,8 cm Abstand gestellten Entladungskugeln (3.) hätten überspringen können. Wurde nun das Quecksilberniveau der Pumpe gesenkt, so nahm der Druck im Entladungsrohre allmählich ab, und der Phosphorescenzfleck wanderte infolgedessen (4.) nach weniger abgelenkten Lagen (nach grösseren Zahlen), meist um etwa 8 mm. Während dieser Wanderung wurde der verschiebbare Draht (*d d*) dem Flecke beständig nachgeführt, solange, bis Funken hörbar wurden zum Zeichen, dass die Verdünnung im Entladungsrohre die bestimmte, gewünschte Höhe eben erreicht hatte. Die so erreichte Lage des Drahtes wurde dann als die gesuchte Lage des Phosphorescenzfleckes an der Scala abgelesen.

In dieser Weise wurde die folgende Tabelle erhalten, in welcher jede Lage Mittel aus drei einzelnen Ablesungen ist (vgl. f. S.).

Es ist damit die Constanz der Ablenkungen für so verschiedene Drucke in zwei so verschiedenen Gasen mit aller Schärfe erwiesen, welcher solche Messungen überhaupt zugänglich sind. Die Abweichung der einzelnen Ablenkungen vom Gesammtmittel (letzte Columne) übersteigt nur in einem Falle $^1/_2$ mm, und dies auch nur bei hohem Drucke, wo die (übrigens nur geschätzten) Zehntelmillimeter, der Verwaschenheit der Flecke wegen, unsicher bleiben. Eine Abhängigkeit der Abweichungen vom Drucke oder Gase ist in keiner Weise zu erkennen.

Gas	Druck	Lage des Fleckes	Abw. vom Mittel
	mm	mm	mm
Atm. Luft	31	33,9	+ 0,2
	15,4	33,5	− 0,2
	6,4	33,3	− 0,4
	3,5	33,7	0,0
	1,1	33,5	− 0,2
	0,16	33,8	+ 0,1
	0,10	33,7	0,0
	0,022	33,6	− 0,1
Wasserstoff	332	33,1	− 0,6
	220	33,4	− 0,3
	149	34,1	+ 0,4
	108	33,9	+ 0,2
	50,5	33,6	− 0,1
	23,8	34,1	+ 0,4
	4,3	33,8	+ 0,1
	0,48	33,6	− 0,1
	0,020	33,8	+ 0,1

Mittel aller Lagen = 33,67

9. Frühere Versuche [1]) zeigten, dass Kathodenstrahlen, welche bei geringerer Verdünnung erzeugt sind, diffuser in Gasen verlaufen, als solche, welche bei höherer Verdünnung erzeugt sind. Jetzt zeigte sich (4.) noch eine andere Verschiedenheit dieser beiden Arten von Strahlen: die ersteren Strahlen werden stärker durch den Magneten abgelenkt als die letzteren.

Ebenso wie die hier hauptsächlich untersuchte, bei bestimmter Verdünnung mit bestimmtem Apparate erzeugte Art von Kathodenstrahlen die Grösse ihrer Ablenkbarkeit als charakteristisches und unveränderliches Merkmal unter allen Umständen beibehielt, so wird sehr wahrscheinlich auch jede andere, bei anderer Verdünnung oder mit anderem Apparate erzeugte Strahlenart ihre besondere Ablenkbarkeit unter allen Umständen beibehalten. Wird dies angenommen, dann wird man eine bestimmte Art von Kathodenstrahlen besser durch Angabe ihrer Ablenkbarkeit kennzeichnen, als durch Angabe der Erzeugungsbedingungen. Man wird dann also die beiden obigen Resultate dahin zusammenfassen, dass ablenkbarere Kathodenstrahlen diffuser in Gasen verlaufen als minder ablenkbare.

1) Vgl. l. c. p. 265.

10. Es erübrigt noch, der eigenthümlichen Verzerrungen zu gedenken, welche an den abgelenkten Phosphorescenzflecken beobachtet wurden.

Die unabgelenkten Flecke waren, früherem [1]) entsprechend, stets kreisförmig, und die Lichtvertheilung in ihnen war abhängig von der Grösse der Trübung des Gases im Beobachtungsraume: In sehr trüben (dichten) Gasen ist die Begrenzung der Flecke verwaschen; wird das Gas klarer (mehr verdünnt), so tritt im Centrum des Fleckes ein mehr oder weniger scharf begrenzter heller Kern auf, umgeben von einem weniger hellen Hofe; ist endlich das Gas fast völlig entfernt aus dem Beobachtungsraume, so bleibt der Kern allein, der Hof ist verschwunden.

Auch nach der Ablenkung bewahrten die Flecke im wesentlichen dieses von der Grösse der Trübung des Mediums abhängige Aussehen; im einzelnen aber ist das Folgende zu bemerken. Zunächst erschienen die abgelenkten Flecke stets elliptisch, mit der grossen Axe der Ellipse in Richtung der Ablenkung. Dies ist vielleicht schon dadurch erklärlich, dass das abgelenkte Strahlenbündel den Schirm nicht mehr senkrecht trifft. In sehr trüben Gasen war keine andere als diese elliptische Verzerrung zu bemerken. Für die Messung der Grösse der Ablenkung wurde dann stets der Mittelpunkt der Ellipse in Betracht gezogen.

War aber das Gas klarer, bestand also der Fleck aus Kern und Hof, so war das Ansehen des abgelenkten Fleckes fortwährendem, sprungweisem Wechsel von Entladung zu Entladung unterworfen. Fig. 15 (Nr. 1—5) zeigt einige typische der hierbei auftretenden Formen. Das links stehende Bild gibt jedesmal die (unveränderliche) Form des unabgelenkten Fleckes, das rechts danebenstehende eine der (wechselnden) Formen des abgelenkten Fleckes; die Ablenkung ist also von links nach rechts gerichtet gedacht. Das Bleibende im Wechsel war die Lage und Form des abgelenkten Kernes; der Mittelpunkt des Kernes wurde daher bei Messung der Grösse der Ablenkung allein in Betracht gezogen. Lage und Form des Hofes allein sind dem Wechsel unterworfen. Oft genug blieb

1) Vgl. l. c. p. 258 f.

der Hof auch nach der Ablenkung centrisch zum Kern (Nr. 1), nicht selten aber war er excentrisch verschoben (Nr. 2, 3, 5), ja manchmal soweit, dass er völlig getrennt vom Kerne erschien (Nr. 4). Stets war die Verschiebung des Hofes nach mehr abgelenkten Stellen hin gerichtet; niemals war der Hof weniger abgelenkt als der Kern. Offenbar enthält also der Hof häufig Strahlen von grösserer Ablenkbarkeit als der Kern, niemals aber solche von geringerer Ablenkbarbeit. Eben dies musste man erwarten, wenn neben der Hauptmenge der Strahlen, welche den Kern bilden, und deren Ablenkbarkeit von Entladung zu Entladung nicht wechselt, noch eine von Entladung zu Entladung wechselnde Menge anderer Strahlen, von wechselnder, aber niemals kleinerer Ablenkbarkeit erzeugt wird. Diese letzteren Strahlen müssen sich dann in der That im Hofe finden, denn ablenkbarere Strahlen verlaufen diffuser in Gasen als minder ablenkbare.

Ist der Gasdruck im Beobachtungsraume sehr klein, so kann solche Trennung der Strahlen verschiedener Ablenkbarkeit durch Diffusion nicht mehr bewirkt werden. Diese Trennung wird dann durch den Magneten allein bewirkt. Es kommen dadurch Erscheinungen zu Stande, wie sie Fig. 15, Nr. 6 und 7, zeigt, und welche man als magnetische Spectren der Kathodenstrahlen bezeichnen könnte. Wie im optischen Spectrum Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit, so finden sich hier Kathodenstrahlen verschiedener Ablenkbarkeit räumlich von einander getrennt.

11. Die Ablenkung der Kathodenstrahlen ist nach Hertz' Versuchen nicht eine Wirkung des Magneten auf die Strahlen selbst, sondern eine Wirkung desselben auf das durchstrahlte Medium; die Strahlen breiten sich anders aus im magnetisirten Medium als im nicht magnetisirten. Denn wirkten Kräfte zwischen dem Magneten und den Strahlen selbst, so müsste auch der Magnet, beweglich gemacht, durch die Kathodenstrahlen abgelenkt werden, was nicht der Fall ist.[1]) Das Medium aber, dessen magnetische Veränderung durch die Krümmung der Strahlen angezeigt wird, ist unseren Versuchen zufolge der Aether selbst. Denn die Krümmung wurde völlig

1) Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 799 f. und 805 f. 1883.

unabhängig gefunden von der Natur und der Dichte eines etwa vorhandenen wägbaren Mediums; sie war insbesondere auch im äussersten Vacuum zu beobachten.. [1])

Durch ihre Krümmung geben also die Kathodenstrahlen unmittelbare Anzeige davon, dass der Zustand des Aethers zwischen Magnetpolen in der That ein veränderter ist, wie es die Theorie der vermittelten Fernewirkungen fordert. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes gibt solche Anzeige nicht; denn sie kommt nur unter Vermittelung der Materie zu Stande; sie ist verschieden von Medium zu Medium, und sie fehlt im luftleeren Raume.

Bonn, Physikal. Inst. d. Univ., Febr. 1894.

---

1) Vgl. l. c. p. 244 u. 246.

3. *Versuche mit Strahlen electrischer Kraft; einfachste objective Darstellung derselben; von L. Zehnder.*

In drei kleineren Arbeiten[1]) habe ich theils Methoden zur objectiven Darstellung der Hertz'schen Versuche mit Strahlen electrischer Kraft angegeben und die dazu nothwendigen Apparate beschrieben, theils auf eine Anzahl anderer Versuche mit solchen Strahlen aufmerksam gemacht; daran anschliessend berichte ich jetzt über einige seither in dieser Hinsicht gemachte Erfahrungen, sodann über weitere Versuche mit Strahlen electrischer Kraft, und endlich will ich die von mir benutzten Apparate, mit welchen die allereinfachste objective Darstellung solcher Versuche gelingt, so genau als es nöthig sein mag beschreiben, weil gemäss mehrfach an mich ergangener Anfragen auch kleinere physikalische Cabinete, z. B. solche von Realschulen, sich Hertz'sche Apparate anschaffen wollen, um Strahlen electrischer Kraft insbesondere einem grösseren wissbegierigen Publikum gelegentlich demonstriren zu können.

Vor etwa zwei Jahren hatte ich an meinem *Hochspannungsaccumulator* beobachtet, dass Elementgläschen, in welchen mit Vaselin behandelte Bleistreifen sich befanden, keine Säure-Nachfüllungen verlangten, während andere Gläschen durch Verdunsten bezw. Verspritzen der Säure beinahe leer geworden waren. Diese günstige Wirkung einer dünnen, aus dem Vaselin sich bildenden und die Säure bedeckenden Oelhaut zuschreibend brachte ich damals in einer Gruppe von Elementen etwas Oel auf die Säure, um zu untersuchen, ob sich durch ein solches Verfahren keine Nachtheile geltend machten.[2]) Nach anderthalbjährigen diesbezüglichen Beobachtungen übergoss ich im vergangenen October in allen Elementen meines Hochspannungsaccumulators die Säure mit einer 1—2 mm dicken Schicht von flüssigem Paraffinöl (als Paraffinum liquidum in Apotheken er-

1) Zehnder, Wied. Ann. **47.** p. 77. 1892; **49.** p. 549. 724. 1893.
2) Vgl. l. c. **49.** p. 559.

hältlich), und dadurch habe ich einerseits die Verdunstung und Verspritzung von Säure nahezu vollständig verhindert, andererseits wurde aber durch dieses Oel das Ueberkriechen von Säure auch längs der Gefässwandungen bedeutend erschwert. Die Folge davon war, dass die Spannung meines alten Accumulators und damit die in demselben aufgespeicherte electrische Energie viel weniger rasch als bis dahin verloren ging, obwohl bei demselben zum Theil noch stark von Säure durchsetztes Holz die Isolirung übernehmen muss; demzufolge konnte ich meinem in Gruppen zu 5 Elementen parallel geschalteten, mit 10 Ampers während einer Stunde geladenen Accumulator bei gleichbleibender Schaltung nach 14 Tagen noch mehr als eine ganze Amperstunde Strom entnehmen. Wegen dieses guten Resultates sind seither auch die anderen beiden in unserem Institute befindlichen Hochspannungsaccumulatoren in ähnlicher Weise mit Paraffinöl behandelt worden. Wesentlich ist für die Erhaltung des Hochspannungsaccumulators, dass derselbe, wenn sein Strom nicht gebraucht wird, nicht offen, mit unverbundenen Elementgruppen, sondern in der für die *Ladung* erforderlichen Parallelschaltung stehen gelassen wird, damit kein Element zu viel von seiner Spannung verlieren kann; denn andernfalls werden einzelne Elementgruppen, welche zufällig eine geringere Capacität als die übrigen besitzen und also rascher erschöpft sind, unbemerkt Tage lang ungeladen stehen bleiben, es wird sich in ihnen krystallisirtes Bleisulfat bilden, und auf diese Weise kann Gruppe für Gruppe ihre formirte Schichte einbüssen. Dass auch bei diesem wie bei jedem anderen Accumulator die Spannungsabnahme beständig controllirt werden muss, ist selbstverständlich und genügend bekannt. — Zu wiederholten Malen hatte ich, theils wegen des leichteren Transportes, theils zur Vermeidung der auch beim Nichtgebrauch in passenden Zeiträumen zu wiederholenden Ladungen, die Säure aus den Elementen abgesaugt und die Bleiplatten längere Zeit trocken aufbewahrt, ohne dass mir dabei eine merkliche Einbusse in der Capacität des Accumulators aufgefallen wäre.

Zur leichteren Herstellung der *Entladungsröhren*, wie sie von mir verwendet werden und früher beschrieben wurden[1]),

1) l. c. **47.** p. 86.

mögen noch folgende Bemerkungen dienen: Das seinerzeit erwähnte Einschmelzen von dünnen Platin- in dicke Aluminiumdrähte vor der Stichflamme der Glasbläserlampe gelingt ohne Schwierigkeit. Stösst man beim Einschmelzen der so vorgerichteten Drähte in die Glasröhre die beiden Electroden der Hertz'schen Funkenstrecke bis zur Berührung gegen einander, so erhält man nachher von selbst zwischen denselben die gewünschte sehr feine Funkenstrecke, weil die erhitzten Drähte sich beim Abkühlen stärker als Glas zusammenziehen. Bei den von Kramer hergestellten Röhren sind die Platindrähte *Pt* (Fig. 1) so eingeschmolzen, dass die Glasröhrchen ausserhalb der Einschmelzstellen kleine Näpfchen *N* bilden; dadurch wird das Abbrechen der Platindrähte fast ganz unmöglich gemacht, und sollte ein Brechen dennoch erfolgen, so füllt man jenes Näpfchen *N* mit Quecksilber und erhält wiederum einen richtigen metallischen Contact. Nach fertigem Blasen der Entladungsröhren und Einsetzen der Electroden werden die Röhren gereinigt, zuletzt mit Aether gewaschen; durch Erwärmen wird der Aetherdampf bis auf einen kleinen Rest ausgetrieben, und nun werden die Röhren an die Luftpumpe angesetzt und evacuirt. Nach dieser Behandlung erhält man geschichtete Entladungen und damit empfindlichere Röhren; ein zu grosser in den Röhren gebliebener Aetherrest kann dieselben ganz unbrauchbar machen. Als besondere Schwierigkeit bei der Herstellung solcher Röhren scheint die Natriumeinführung aufgefasst zu werden, und aus diesem Grunde sind wohl fast alle bisher in Gebrauch genommenen Röhren von Kramer bezogen worden. Allein diese Natriumeinführung gelingt, wie Hr. Prof. Warburg gezeigt hat[1]), schon mittels eines kleineren Inductoriums, wenn ein Hochspannungsaccumulator nicht zur Verfügung steht.

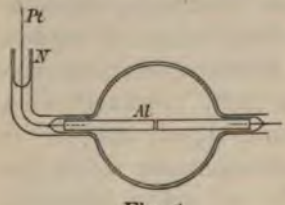


Fig. 1.

Es ist wohl nicht unnöthig zu bemerken, dass die *Jodcadmiumlösung* der zu benutzenden Widerstände allmählich sich

1) Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 6. 1890.

bleibend zu zersetzen scheint[1]), ihre Leitungsfähigkeit geringer wird, sodass man bei der Regulirung die Electroden der Widerstandsröhren näher aneinander zu bringen hat; infolge dessen können in der Lösung Strömungen und unregelmässige Funkenübergänge auftreten, wodurch die Versuche unsicher werden; also ist Erneuerung der zu stark zersetzten Jodcadmiumlösung nothwendig.[2])

Zum guten Gelingen der Versuche scheint der *Deprez-Interruptor* nicht unwesentlich beizutragen; mit dem Foucault'schen Interruptor hatte ich niemals ähnliche Resultate aufzuweisen. Jener hat überdies vor diesem Interruptor den bedeutenden Vorzug grösserer Reinlichkeit, denn das Herumspritzen von Quecksilber, Alkohol etc. ist doch bei letzterem sehr störend.

Sorgt man für gute Contacte (Löthungen oder sichere[3]) Quecksilbercontacte) und für gute Isolirungen des zu den Entladungsröhren führenden Accumulatorenstromes, so lässt sich die Regulirung der Jodcadmiumwiderstände in weiten Grenzen variiren, ohne dass die Entladungsröhren richtig zu functioniren aufhören; nur die Helligkeit ihres Lichtes wird durch jene Regulirung geändert. Deshalb gelingt es auch ganz leicht, *zwei* gleiche Entladungsröhren herzustellen, welche sich *parallel* schalten lassen, unter Benutzung derselben Jodcadmiumwiderstände. Bei Versuchen über Reflexion mittels des Drahtgitters habe ich beispielsweise *zwei Secundärspiegel gleichzeitig* in Ver-

---

1) Ueber die Zersetzung der Jodcadmiumlösung vgl. Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 711. 1883.

2) Zur Herstellung der Jodcadmiumlösung siehe Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 559. 1879.

3) Das *Amalgamiren von Platin*, *Eisen* etc. gelingt u. a. auf folgende Weise: In ein Näpfchen wird etwas Hg und darüber verdünnte H_2SO_4 gegossen, das Hg mit dem positiven Pol einer mehrzelligen Batterie, das zu amalgamirende Metall mit dem negativen Pole derselben verbunden; taucht man letzteres Metall in die H_2SO_4 ein, so wird die Säure zersetzt, Metalloxyde auf der Kathode werden reducirt, und taucht man nach kurzer Zeit die Kathode einen Augenblick in das Hg selbst ein, so amalgamirt sich das Metall. Weniger zweckmässig dürfte die Methode sein, jene Metalle zu verzinnen oder sie in anderer Weise mit leicht amalgamirbaren Metallen zu überziehen, um sie in diesem Zustande durch Eintauchen in Hg zu amalgamiren.

wendung gebracht, den ersten für den directen aus dem Primärspiegel austretenden und geradlinig sich fortpflanzenden, den anderen für den reflectirten rechtwinkelig abgelenkten Strahl; in beiden Secundärspiegeln befanden sich Secundärleiter mit ihren Entladungsröhren, welche an den Hochspannungsaccumulator und an dieselbe Jodcadmium-Regulirvorrichtung angeschlossen waren, und welche beide sich mit dieser einzigen Regulirvorrichtung empfindlich einstellen liessen. Bei horizontalen Gitterdrähten trat der Strahl electrischer Kraft durch das Gitter hindurch und die Röhre im *ersten* Secundärspiegel leuchtete auf; wurde das Gitter gedreht, bis die Drähte vertical standen, so erlosch jene Röhre, denn es erfolgte nun Reflexion und die Entladungen erschienen in der Röhre des

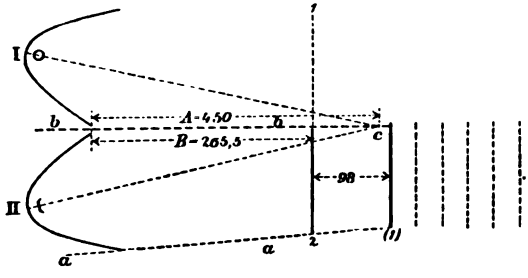


Fig. 2.

zweiten Secundärspiegels; bei fortgesetzter Drehung des Gitters leuchtete bezw. erlosch abwechselnd die eine und die andere Röhre.

Ausserordentlich wirkungsvoll wird in dieser objectiven Darstellung der von Hrn. Boltzmann angegebene Interferenzversuch.[1]) In demselben kann eventuell der eine von den beiden reflectirenden Planspiegeln durch den Menschen ersetzt werden, auch dann gelingt der Nachweis von mehreren Maximis und Minimis. Mit zwei gleichen ebenen Blechspiegeln habe ich an der letzten Naturforscherversammlung in Nürnberg noch Interferenzwirkungen mittels meiner Entladungsröhren bei 11, vielleicht noch bei 13 Halbwellen Gangunterschied beider Wellenzüge erhalten, und seither bin ich sogar bis zu Interferenzen bei 21 Halbwellen Gangunterschied gekommen. Die Boltzmann'sche Anordnung ist so empfindlich,

1) Zehnder, l. c. **49.** p. 550.

dass man auch Interferenzen erhält, wenn man die beiden Planspiegel *hinter einander* stellt, sodass der eine von dem anderen nahezu verdeckt wird. Bei nebenstehend skizzirter Anordnung (Fig. 2) habe ich mehrfache Interferenzen nachweisen können. Durch Parallelverschieben des einen Planspiegels (1) hinter dem anderen (2) ergaben sich sechs deutlich einstellbare Maxima. Dabei verdeckte der vordere Planspiegel (2) den hinteren (1) in der ausgezogen eingezeichneten Stellung so weit, dass beim Visiren nach der Linie *aa* vom hinteren Spiegel (1) nichts mehr, beim Visiren nach *bb* nur ein 6 cm breiter Streifen desselben sichtbar war. Man ist also wohl genöthigt, das Ergebniss dieses Versuchs einer stark hervortretenden *Beugung* zuzuschreiben, um so mehr, als der Abstand beider Planspiegel von einander nur unbedeutend weniger als ein ganzes Vielfaches einer halben Wellenlänge betrug, nämlich 98 statt 104 cm in der eben erwähnten Stellung.

Zu *Wellenlängenmessungen* ist der Boltzmann'sche Interferenzversuch sehr geeignet, weil man, wenigstens bei Verwendung der von mir beschriebenen Entladungsröhren und des Hochspannungsaccumulators, wie schon erwähnt, eine grosse Zahl von Interferenzen erhält, wobei je nach der Regulirung der Jodcadmiumwiderstände bald die Minima, bald die Maxima sich schärfer einstellen lassen. Um die Brauchbarkeit der Methode für solche Zwecke nachzuweisen, mache ich einige gelegentlich ausgeführte Wellenmessungen namhaft. Meinen früheren Angaben zufolge erhält man die Boltzmann'sche Anordnung aus unserer oben skizzirten Figur 2, wenn man beide Planspiegel[1]) in einer Flucht aufstellt, etwa längs der Richtung 1,2 unserer Figur. Wird nun einer der beiden Planspiegel sich selbst parallel verschoben, so erhält man Interferenzwirkungen, den zu Stande kommenden Gangunterschieden entsprechend. Von meinen Messungen will ich hier nur die folgenden mittheilen:

1. Versuch. Primärer und secundärer parabolischer Spiegel waren ganz nahe aneinander geschoben; der Abstand des Convergenzpunktes *c* (Fig. 2) ihrer Parabelaxen von den Spiegelrändern betrug $A = 516$ cm; ferner waren die ebenen Spiegel

1) Statt zweier Planspiegel kann auch *ein* solcher mit dem Drahtgitter für die Boltzmann'schen Interferenzversuche combinirt werden.

symmetrisch zur Mittellinie *bbc* und so angeordnet, dass die durch 1,2 dargestellte Ebene beider Planspiegel durch den Punkt *c* ging, d. h. es war der Abstand der Planspiegelebene von den Hohlspiegelrändern: $B = A$. Von dieser Anfangsstellung aus, welcher ein Maximum der Wirkung auf den Secundärleiter entsprechen musste, wurde der Planspiegel (2) sich selbst parallel näher und näher an die Hohlspiegel *herangeschoben*, und jede von seinen Stellungen, welcher ein deutliches Minimum entsprach, durch Kreidestriche auf dem Boden angemerkt. Nachherige Ausmessung der Kreidestriche ergab für die beobachteten Minima folgende Abstände von der Anfangsstelle:

Max.	Minima									
0	15,5	56,6	91,2	125,3	159,0	195,0	228,2	262,8	296,6	333,0	366,4
Δ	(15,5)	41,1	34,6	34,1	33,7	36,0	33,2	34,6	33,8	36,4	33,4

Mittel: $366{,}4/21 = 17{,}45 = \frac{\lambda}{4}$; $\lambda =$ **69,8 cm.**

Δ sind die Differenzen benachbarter Abmessungen; die eingeklammerten Zahlen entsprechen $\lambda/4$; die übrigen $\lambda/2$. Die der Anfangsstellung zunächst liegenden Minima waren stets weniger scharf bestimmbar als die anderen, weil die hier zu Stande kommenden Interferenzen das Aufleuchten der Entladungsröhre auf einer ziemlich ausgedehnten Strecke verhinderten.

Das letzte beobachtete Minimum entsprach einem *Gangunterschied beider Wellenzüge von 21 Halbwellen.* Unmittelbar vor und nach der hier mitgetheilten Wellenlängenmessung constatirte ich zu wiederholten Malen das sichere Auftreten von so vielen Interferenzen: das 11. Minimum trat stets vollkommen deutlich hervor; und dasselbe Resultat ergab sich an anderen Tagen. Weitere Minima zu suchen verbot die Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Raumes.

2. Versuch. Anordnung der vorigen entsprechend, $A = 516$ cm, aber $B = 220$ cm; der Planspiegel (2) wurde sich selbst parallel von der Anfangsstellung aus nach *rückwärts* verschoben, d. h. in *umgekehrter* Richtung als im ersten Versuche. Die benutzte Entladungsröhre war gleichfalls eine andere.

Max.	Minima									
0	19,8	51,9	89,6	127,0	162.2	195,1	226,0	259,0	291,8	325,6
Δ	(19,8)	32,1	37,7	37,4	35,2	32,9	30,9	33,0	32,8	33,8

Mittel: $325{,}6/19 = 17{,}14 = \frac{\lambda}{4}$; $\lambda =$ **68,6 cm.**

Bei einer dritten Aufstellung und bei anderer Regulirung der Jodcadmiumwiderstände konnte auf die *Maxima* schärfer als auf die Minima eingestellt werden, nämlich:

3. Versuch. Anordnung wie im ersten Versuch, aber $A = B = 440$ cm; *Annäherung* des Spiegels (2) von der Anfangsstellung aus.

	Maxima								
0	36,3	68,9	103,2	139,0	172,0	206,1	241,8	272,2	303,4
Δ	36,3	32,6	34,3	35,8	33,0	34,1	35,7	30,4	31,2

Mittel: $303{,}4/18 = 16{,}86 = \frac{\lambda}{4}$; $\lambda = 67{,}4$ cm.

Die Horizontalreihen Δ zeigen, dass die einzelnen Messungen unter einander gut übereinstimmen, dass also auf Minima oder Maxima ziemlich scharf eingestellt werden kann. Dabei ist aber zu bemerken, dass die oben notirten Messungen ausgeführt worden sind, ohne besondere Vorsicht in Anwendung zu bringen; sie sollten lediglich für die Wellenlänge, welche den von mir verwendeten Primär- und Secundärleitern zukommt, einen annähernd richtigen Werth ergeben.

Schon vor mehreren Jahren hatte ich die Absicht, analog dem von Hertz für die Polarisation und für die Reflexion benutzten Drahtgitter gelegentlich parabolische Spiegel aus Drähten statt aus Blechtafeln herzustellen. Es ist einleuchtend, dass solche Spiegel reflectiren werden, wenn die Drähte der Focallinie des cylindrischen Paraboloids parallel gespannt sind. Ich habe mir also jüngst einen solchen Spiegel aus zahlreichen parallel gespannten Drähten hergestellt, und zwar in bedeutend kleinerer Ausführung, als die von Hertz verwendeten Blechspiegel. Zu diesem Zwecke benutzte ich die eben erwähnte Wellenlängenmessung, indem ich alle Drähte etwa 34 cm lang machte, d. h. sie wie ebenso viele Resonatoren wirken liess. Nach dem Huygens'schen Principe müssen sich die Wirkungen aller dieser Resonatoren auf den Secundärleiter, welcher wiederum in der Focallinie des Spiegels angebracht ist, verstärken.[1]) Diesen Spiegel verwendete ich zuerst als *Secundär-*

1) Vgl. Zehnder, l. c. **49.** p. 726. Auch A. Garbasso hat jüngst reflectirende Wände aus zahlreichen neben einander angeordneten Resonatoren hergestellt. Journ. de phys. (3.) **2.** Juin 1893; Atti d. R. Acc. Torino **28.** 3 Luglio 1893.

spiegel; der Erfolg war nur unmerklich geringer als derjenige des Hertz'schen Blechspiegels, obwohl die Höhe meines Drahtspiegels nur $^1/_3$ derjenigen jenes Blechspiegels betrug. Sodann ersetzte ich den bis dahin benutzten Hertz'schen *Primär*spiegel durch meinen Drahtspiegel und fand auch in diesem Falle ziemlich gleich starke Wirkungen in meiner Entladungsröhre. Somit können beide Hertz'schen Blechspiegel durch solche bedeutend kleinere Drahtspiegel ersetzt werden, ohne dass deswegen die Wirkung auf die Entladungsröhren wesentlich abgeschwächt würde.[1])

Die Constatirung der Thatsache, dass ein parabolischer Spiegel aus Drähten ganz ähnlich wie ein aus Blechtafeln hergestellter reflectirt, hat an und für sich ein gewisses Interesse; allein viel wichtiger scheint mir die *praktische* Verwendbarkeit solcher Drahtspiegel kleinerer Dimensionen zu sein. Mit einem Primärspiegel von 70 cm Höhe genügt ein gleich hohes Asphaltprisma zum Nachweise der Brechung, während Hertz noch ein 12 Centner schweres Prisma von 150 cm Höhe verwendete. Sodann hat der Drahtspiegel den grossen Vortheil, *durchsichtig* zu sein; ein solcher Spiegel kann im Auditorium so aufgestellt werden, dass man von jedem Platze aus die Secundärfunken zu sehen vermag, auch wenn man diese der Anschaulichkeit halber in der *Focallinie* des Spiegels sich bilden lässt, ein Vortheil, der um so deutlicher in die Augen springt, je näher man Primär- und Secundärspiegel zur Erzielung einer genügenden Wirkung aneinander heranrücken muss.

Ein solcher durchsichtiger Drahtspiegel gestattet nun die allereinfachste objective Darstellung der Versuche mit Strahlen electrischer Kraft durch die Secundärfunken selbst, ohne irgend ein Verstärkungsmittel, *wenn die letzteren im luftverdünnten Raume erzeugt werden.* Denn bei sehr nahe aneinander geschobenen Spiegeln werden die Secundärfunken zwar auch bei Verwendung von Hertz'schen Blechspiegeln intensiv genug, um auf grössere Abstände gesehen zu werden; allein diese undurchsichtigen Blechspiegel beschränken den Raum, von welchem aus die zweckmässigerweise in der Focallinie des

1) Die genauere Beschreibung meines Drahtspiegels folgt am Schlusse der Arbeit.

Secundärspiegels erzeugten Secundärfunken wahrzunehmen sind, in hohem Maasse, was bei einem durchsichtigen Drahtspiegel nicht der Fall ist. — Ich habe früher erwähnt[1]), dass in meinen Entladungsröhren die einfachen Hertz'schen Fünkchen als Glimmentladung im verdunkelten Raume auf mehrere Meter Abstand zu sehen seien. Je mehr nun die Hohlspiegel einander genähert werden, um so heller wird natürlich jene nach allen Richtungen sichtbare Glimmentladung. In einem Raume, welcher keine Vorrichtungen zu künstlicher Verdunkelung besass, habe ich Abends bei ziemlicher Dunkelheit einige diesbezügliche Beobachtungen ausgeführt, wobei indessen Strassenlaternen noch störendes Licht in den Raum hineinwarfen. Das Licht der sehr hellen Primärfunken blendete ich dadurch ab, dass ich den ganzen Primärleiter in ein Pappkästchen steckte, und auch die Störung durch die Funken des Deprez-Interruptors wurde vermittels Zudeckens des letzteren mit einem Tuche beseitigt. Wenn ich nun den als Secundärspiegel verwendeten Drahtspiegel so nahe an den Primärspiegel heranrückte, dass die Focallinien beider Spiegel 275 cm Abstand voneinander hatten, so war das Glimmlicht der kleinen Hertz'schen Secundärfunken in den von Kramer hergestellten Röhren stets in Abständen von über $7^1/_2$ m noch zu sehen; mehrere von diesen Röhren waren so empfindlich, dass ich ihr Licht sogar auf über 20 m Abstand mit Sicherheit wahrzunehmen vermochte. Ein Umstand wirkt dabei günstig mit: die Primärfunken sind etwas unregelmässig, bald mehr, bald weniger wirksam, und diese Unregelmässigkeit überträgt sich auf die Lichterscheinung der Secundärfunken; das Glimmlicht erscheint von weitem wie ein kleiner funkelnder Stern, und ein solcher kann bekanntlich leichter aufgefunden und beobachtet werden, als ein entsprechendes ruhiges Licht.

Bei dem genannten Abstande beider Hohlspiegel lassen sich aber die wesentlichen Versuche mit Strahlen electrischer Kraft demonstriren: Das Erlöschen der Secundärfunken beim Hineinstellen eines Leiters in den Strahl, die Polarisation des Strahles etc. Werden die Hohlspiegel dicht aneinander geschoben, mit rechtwinkelig zu einander gestellten Parabelaxen,

1) Zehnder, l. c. 47. p. 87.

so erscheinen bei reflectirender Wand oder solchem Gitter die hellen Secundärfunken; und auch der Boltzmann'sche Interferenzversuch gelingt noch bei sehr nahe aneinander gerückten Spiegeln, in der Weise, dass in der Anfangsstellung ein Maximum, bei Parallelverschieben eines Planspiegels um $\lambda/4$ ein Minimum, bei Verschiebung um $\lambda/2$ noch ein Maximum deutlich erkennbar wird.

Allerdings sind Versuche, welche im verdunkelten Raume angestellt werden, weniger hübsch und überzeugend, als die im ganz hellen Auditorium ausgeführten, und insbesondere gilt letzteres von Versuchen mit Strahlen electrischer Kraft, weil während derartiger Experimente verschiedene Manipulationen vorzunehmen sind, von welchen die Zuschauer in einem gar zu sehr verdunkelten Raume gar nichts bemerken. Allein es lässt sich in dieser Beziehung noch manches verbessern. Versieht man beispielsweise das Drahtgitter mit einigen in der Drahtrichtung aufgeschraubten Holzlatten und bestreicht diese mit Balmain'scher Leuchtfarbe, so erkennt man jene Drahtrichtung im ganz verdunkelten Raume, ohne dass das Licht der Secundärfunken dadurch beeinträchtigt würde; und in gleicher Weise kann man die Conturen der Hohl- und der Planspiegel durch Balmain'sche Leuchtfarbe im Dunkeln sichtbar machen.

Zweckmässigerweise wird man den Secundärspiegel möglichst inmitten des Auditoriums aufstellen, wenn man die Versuche in der ebengenannten einfachsten Art objectiv zu demonstriren beabsichtigt, damit alle Zuschauer das Glimmlicht so nahe als möglich haben; sodann wird man die verschiedenen Spiegelstellungen durch Verschiebung des Primärspiegels allein hervorbringen, den Secundärspiegel unverändert stehen lassend, damit das Glimmlicht der Secundärfunken bei allen Versuchen in *gleicher* Weise von allen Plätzen aus sichtbar bleibt. Unvergleichlich schöner als die hier erwähnte ist allerdings die früher von mir beschriebene objective Darstellung der Versuche mit Strahlen electrischer Kraft unter Benutzung des Hochspannungsaccumulators; allein wo eben die Mittel zu der Anschaffung solcher Apparate fehlen, werden doch die Versuche in dieser einfacheren Ausführung ihren Zweck ebenfalls erfüllen und ein nicht geringeres Interesse erwecken.

Wie mancher andere habe auch ich versucht, mit kleineren aber sonst den Hertz'schen ähnlichen Primärleitern electrische Schwingungen von kürzerer Schwingungsdauer zu erhalten, ohne indessen zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Mit einem Primärleiter von ungefähr halb so grosser Capacität erhielt ich in einem entsprechend verkleinerten Secundärleiter nur geringe Wirkungen, und stehende Wellen vor einer reflectirenden Wand konnte ich mit meinen empfindlichen Röhren nicht mehr beobachten. Auch Hr. Righi bemerkt[1]), es sei nicht möglich, mit den gewöhnlich durch einen Ruhmkorff in Thätigkeit gesetzten Apparaten Oscillationen von viel geringerer Wellenlänge zu studiren, als solche bis dahin erhalten wurden. Dieses Resultat hat zwar nichts auffälliges, wenn man die Ursache der vom Primärleiter ausgehenden electrischen Schwingungen in Partialentladungen sucht[2]), schwer verständlich wird dasselbe indessen, wenn man die Hertz'sche Erklärungsweise seiner schnellen electrischen Schwingungen adoptirt.[3]) Der Unterschied dieser beiden Erklärungsversuche mag aus folgenden Betrachtungen hervorgehen:

Der in der Secundärspule des Ruhmkorffs erzeugte Inductionsstoss bringt in den Primärleiterhälften eine Potentialdifferenz hervor, welche rasch bis zur Entladungspotentialdifferenz ansteigt. Nun setzt ein Funke ein und die Potentialdifferenz nimmt infolgedessen ab bis zu einem bedeutend geringeren Werthe. Fig. 3 a. f. S., in welcher die Zeiten als Abscissen, die Potentialdifferenzen als Ordinaten aufzufassen sind, mag den zeitlichen Verlauf der Potentialdifferenzen anschaulich machen. Das Curvenstück opq entspricht den eben namhaft gemachten Potentialänderungen. Bei dieser geringen Potentialdifferenz q geht nach den Anschauungen von Hertz die gesammte vom Ruhmkorff im Inductionsstoss nachgelieferte Electricitätsmenge über (Curvenstück qr). Der plötzliche Potentialabfall von p zu q gibt aber Veranlassung zu den von der Theorie als möglich vorgesehenen electrischen Schwingungen,

1) Righi, Lum. électr. **48.** p. 601. 1893.

2) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 726. 1893; vgl. auch Hagenbach u. Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 614 u. 615. 1891.

3) Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 421. 1887.

welche nach den Ansichten von Hertz ungefähr so verlaufen, wie sie in die Fig. 3a hineinpunktirt wurden.[1])

Indessen muss noch eine andere Möglichkeit ins Auge gefasst werden. Die im Primärleiter gewählte Funkenstrecke kann so lang sein und die Electricität aus dem Ruhmkorff so langsam zufliessen, dass letztere die gute Leitungsfähigkeit

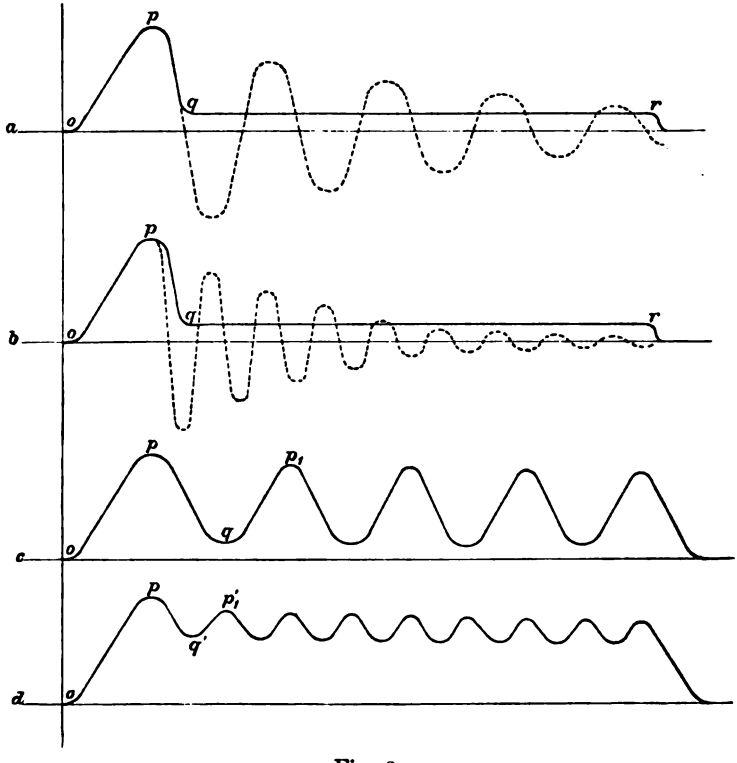


Fig. 3.

der Funkenstrecke, welche durch das Ueberströmen der grossen zuerst im Primärleiter *angehäuften* Electricitätsmenge bewirkt wurde, nicht mehr aufrecht zu erhalten vermag; je geringer aber jene Leitungsfähigkeit wird, um so geringer wird der durch die Funkenstrecke direct sich ausgleichende, um so

1) Vgl. Hertz, Ueber die Ausbreitung der electr. Kraft. p. 287. Leipzig 1892.

grösser der in die eben entladenen Primärleiterhälften hinüberströmende Theil der vom Ruhmkorff zufliessenden Electricitätsmenge. Folglich kann vermöge dieser Vorgänge die Leitungsfähigkeit der Funkenstrecke sogar so stark abnehmen, dass für einen Moment gar keine[1]) Electricität mehr durch die Funkenstrecke fliesst, bis eine neue der nunmehr veränderten Luftstreckenbeschaffenheit entsprechende Entladungspotentialdifferenz p_1 (Fig. 3c) erreicht ist, bei welcher ein zweiter Funke einsetzt. Dasselbe Spiel beginnt von neuem und es kommt so eine Reihe von Partialentladungen zu Stande, welche, wie ich früher zeigte[2]), bei der von Hertz gewählten Construction seines Primärleiters als electrische Schwingungen aufgefasst werden können, welche Schwingungen indessen theils wegen der sich ändernden Leitungsfähigkeit der betreffenden Luftstrecke, theils wegen des während eines Inductionsstosses ungleich schnellen Zufliessens der Electricität etwas ungleiche Wellenlängen und ungleiche Amplituden besitzen werden (Fig. 3c). Ferner wird das Ansteigen und das Abfallen der Curve dieser Potentialdifferenzen *ungleich* sein, einerseits weil das Zuströmen der Electricität durch die Zuleitungsdrähte und ihr Abströmen durch den gebildeten Funken ungleich sind, andererseits weil jedesmal während der Funkenbildung ein Theil der vom Ruhmkorff einströmenden Electricitätsmenge direct durch den Funken wieder abfliesst; und damit lässt sich die *Einseitigkeit* der Erscheinungen, welche sich nach unseren Basler Versuchen[3]) auf die Vorgänge im Secundärleiter überträgt, verstehen.

Werden nun die Primärleiterhälften kleiner und kleiner gemacht, bei gleichbleibender Anfangs-Entladungspotentialdifferenz p (Fig. 3), so wird die Leitungsfähigkeit der Funkenstrecke wegen der geringeren aus den Primärleiterhälften sich entladenden Electricitätsmengen eine weniger gute werden als zuvor, die Potentialdifferenz sinkt während dieser Entladung auf einen weniger tiefen Werth q' (Fig. 3d), dieselbe ist durch die vom Ruhmkorff zufliessende Electricität rascher wieder

1) Für das Zustandekommen von Partialentladungen ist dies indessen nicht unumgänglich nothwendige Bedingung.

2) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 724. 1893.

3) Hagenbach u. Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 610. 1891.

auf die nunmehr nöthige Entladungspotentialdifferenz p_1' erhöht. Wir erhalten also nicht nur schnellere electrische Schwingungen, sondern unzweifelhaft bei genügender Verkleinerung des Primärleiters auch eine Amplitudenverminderung (Fig. 3d), welche bald so gross werden kann, dass gar keine Schwingungen mehr zu bemerken sind.

Anders bei der Hertz'schen Anschauungsweise. Machen wir die Primärleiterhälften kleiner, lassen aber die Primärfunken zwischen gleichen und gleichweit abstehenden Kugelflächen überspringen, so ist die *erste* Entladungspotentialdifferenz genau gleich wie beim grösseren Primärleiter; aber auch das ganze Curvenstück *opqr* Fig. 3b wird wenig von demjenigen der Fig. 3a abweichen. Dieser Curve superponiren sich die neuen Hertz'schen electrischen Schwingungen kürzerer Wellenlänge, deren Dämpfungsverhältniss wir durch passende Construction des neuen Primärleiters ungefähr gleich wie zuvor machen können. Wir erhalten demnach mit derartig verkleinerten Primärleitern schneller verlaufende electrische Schwingungen von gleichen Amplituden wie zuvor (Fig. 3b). Aus der Vergleichung der vier Wellenlinien geht aber hervor, dass das baldige Nachlassen starker Inductionswirkungen der electrischen Schwingungen bei Verkleinerung des Primärleiters aus der Erklärung jener Schwingungen durch Partialentladungen leichter sich verstehen lässt, als aus der Hertz'schen Erklärungsweise, und insbesondere das bald zu Tage tretende gänzliche Verschwinden Hertz'scher electrischer Schwingungen bei geringen Dimensionsverminderungen vermag ich mir nach Hertz kaum zu deuten.

Fig. 4.

Nun fand allerdings Hr. Righi ein anderes Mittel [1]), um mit Hülfe von Influenzmaschinen electrische Schwingungen kurzer Schwingungsdauer, Wellenlängen von 20 und sogar von 7,5 cm entsprechend, hervorzubringen: Von vier Kugeln gleichen Durchmessers *c a b d* (Fig. 4) werden *c* und *d* mit der Influenzmaschine verbunden und es treten gleichzeitig Funken

1) Righi, Lum. élect. **48.** p. 601. 1848.

zwischen ca, ab und bd auf; die Kugeln ab sind durch Vaselinöl von einander getrennt, nach den Hrn. Sarasin und de la Rive. Die Oscillationen, welche zwischen den durch die Funkenstrecke ab leitend verbundenen Kugeln a und b zu Stande kommen, superponiren sich nach Hrn. Righi denjenigen, welche wahrscheinlich in dem ganzen System der Zuleitung auftreten. Hrn. Righi's Resonatoren sind von äusserst grosser Empfindlichkeit.

Mit diesen ganz kurzen Wellen hat Hr. Righi nicht nur die bekannten Hertz'schen Versuche, unter Verwendung viel kleinerer Spiegel wiederholt, er hat vielmehr mit denselben noch eine ganze Reihe sehr interessanter neuer Interferenz- und Beugungsexperimente ausgeführt und dieselben entsprechenden optischen Versuchen zur Seite gestellt. Nun scheint aber, nach der genannten Publikation des Hrn. Righi zu schliessen, die Interferenzfähigkeit seiner kurzen Wellen keine sehr grosse zu sein, in dem Sinne, dass nur bei den allerkleinsten Gangunterschieden von $\lambda/2$ bis λ Interferenzen zu Stande kommen. Wäre dieses der Fall, so könnte man daran denken, es seien bei den erwähnten Versuchen die Funken ca und bd von ganz maassgebendem Einflusse; denn es ist einleuchtend, dass auch bei gleichen Kugelabständen ca und bd die beiden Funken ca und bd *nicht absolut im gleichen Augenblicke*, vielmehr, wenn auch mit äusserst kleinem Zeitintervall, doch *nach einander* zu Stande kommen. Jeder dieser beiden Funken *entsteht* und *vergeht*; jeder schickt also, auch wenn weder Hertz'sche electrische Schwingungen noch Partialentladungen in demselben auftreten, doch wenigstens *eine* electrische Welle in den Raum hinaus, welche auf Secundärleiter inducirend einwirkt, $efgh$ bez. $hikl$ [Fig. 5, in welcher die inducirende electrische Kraft als Function der Zeit dargestellt ist]. Durch passendes Probiren gelingt es möglicherweise, die beiden Wellen $efgh$ und $hikl$, welche für weiter abstehende Punkte als an demselben Orte entstehend aufzufassen sind, so nebeneinander zu reihen (Fig. 5), dass sie *einem* aus zwei Einzelwellen bestehenden Wellenzuge entsprechen, und in diesem Falle müssen sich mit dem Wellenzuge Interferenzen nachweisen lassen,

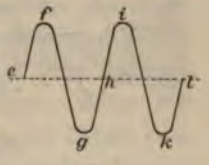


Fig. 5.

durch welche vielleicht alle von Hrn. Righi gefundenen Resultate zu erklären sind. Wären diese die bei den Righi'schen Versuchen wirksamen Wellen, so würden die Versuche dieses Forschers nicht weniger interessant und belehrend sein, im Gegentheil; allein man hätte es nicht mit derjenigen Art von electrischen Schwingungen zu thun, welche man gegenwärtig Hertz'sche Schwingungen zu nennen pflegt, weil die beiden wirksamen Einzelwellen an verschiedenen Orten entspringen.

Meines Erachtens kann man auf zwei Wegen die hier aufgeworfene Frage nach dem Wesen der von Hrn. Righi beobachteten electrischen Schwingungen zu lösen versuchen:

1. durch Boltzmann'sche Interferenzversuche; denn wie ich oben (p. 38 ff.) gezeigt habe, kann man vermittels dieser sehr empfindlichen Methode noch Interferenzen bei mehr als zehn ganzen Wellenlängen Gangunterschied deutlich nachweisen;

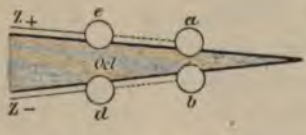


Fig. 6.

2. durch andere Anordnung der Righi'schen Kugeln, gemäss Fig. 6. Werden nicht nur a und b, sondern auch c und d, sowie die einander nahezu *parallel* zu legenden Zuleitungen Z zu den letzteren Kugeln durch Oel isolirt, so müssen die Funken gleichfalls den Weg $cabd$ (punktirte Linie) einschlagen, und der Richtung ab parallel gestellte Resonatoren R werden von den Funken ca und bd beinahe gar nicht mehr beeinflusst. Kommen also Hertz'sche electrische Schwingungen zwischen a und b zu Stande, so werden dieselben bei der vorgeschlagenen Abänderung der Versuchsanordnung noch wirkungsvoller werden als zuvor, weil nun der Einfluss der unter allen Umständen *störend* wirkenden Funken ca und bd annähernd eliminirt ist; man wird demzufolge viel reinere Interferenzwirkungen der Hertz'schen electrischen Wellenbewegungen erhalten. Nimmt dagegen bei dieser Anordnung die Einwirkung auf die Righi'schen Resonatoren ab, so haben wir es wohl bei seinen Versuchen mit Interferenzen der beiden nicht völlig gleichzeitig auftretenden Zuleitungsfunken ca und bd zu thun.

In meinen bisherigen Arbeiten habe ich bereits die von

mir verwendeten Apparate zum Theil beschrieben. Weil aber insbesondere der Boltzmann'sche Interferenzversuch mit jenen Apparaten in so vorzüglicher Weise gelingt, dass sogar Hr. Boltzmann selber seiner Zeit seiner Verwunderung über diesen Erfolg Ausdruck gab, und weil andererseits immer weitere Institute sich die Hülfsmittel für die Hertz'schen Versuche zu eigen machen möchten, will ich doch hier noch eine etwas genauere Beschreibung meiner Apparate geben, ohne dass ich indessen der Ansicht wäre, die besten Versuchsbedingungen für das Zustandekommen der Hertz'schen electrischen Schwingungen endgültig ausprobirt zu haben. Dagegen könnten möglicherweise unbeachtete Kleinigkeiten Schuld sein an unverhältnissmässig guten Resultaten.

Das verwendete Inductorium ist ein echter Ruhmkorff, mit 18,2 cm äusserem Durchmesser der Secundärspule und 37,3 cm Länge derselben, zwischen den Glasplatten gemessen. Den Strom für die Primärspule desselben liefern vier grosse Tudor-Accumulatoren, Typus IIIa; doch kann eine grössere Zahl von Bunsen-Elementen gleichfalls genügen, wenn nur dafür gesorgt wird, dass die Stromstärke, falls der Strom constant flösse, etwa 20 Amp. betrüge. Die Unterbrechungen dieses Stromes besorgt ein Deprez-Interruptor[1]), welcher unmittelbar vor dem Eisenkern des Ruhmkorffs montirt ist. Diesen Interruptor betrachte ich als Hauptursache der günstigen Wirkungen. — Von den beiden Polen der Secundärspule führen zwei 105 cm lange mit einer dicken Guttaperchaschicht überzogene Kupferdrähte von 0,15 cm Kupferdurchmesser zu den beiden Primärleiterhälften, so zwar, dass diese Drähte sowohl in die Electroden des Ruhmkorffs, als auch in die Primärleiterhälften vermöge konischer Enden mit starker Reibung hineingestossen sind. [Die am Ruhmkorff seitlich angebrachten mit mehrfachen Klemmschrauben versehenen Stützen habe ich unbenutzt gelassen.] Besondere Sorgfalt verwendete ich auf die Isolirung der Zuleitungsdrähte vom Blechspiegel.[2])

1) Von Mechaniker Fr. Klingelfuss in Basel mit einigen von mir angegebenen Veränderungen beziehbar.

2) Nach völligem Abblenden alles störenden Lichtes (p. 43) erkennt man im Dunkeln leicht, ob die Zuleitungsdrähte zum Primärleiter keine schädlichen Seitenentladungen aufkommen lassen, und event. kann man schadhafte Stellen verbessern.

Für dieselben waren im Abstande von 30 cm zwei runde Oeffnungen im Blechspiegel durchgeschlagen, welche ich auf etwa 4 cm Durchmesser erweiterte; hierauf erzeugte ich vermittels Löthzinns zur Vermeidung der scharfen Kanten je einen mehrere Millimeter dicken ringförmigen Wulst *a a* (Fig. 7) längs des Randes jener Oeffnungen, rundete diesen Wulst möglichst gut ab, überzog ihn mit Siegellack, und nun setzte ich in diese Oeffnungen passende Kautschukpfropfen *K* mit 10 cm langen Glasröhren *R* ein, durch welche die Zuleitungsdrähte hindurchgezogen sind.

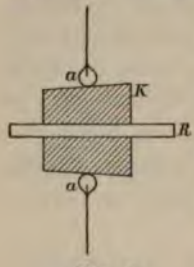


Fig. 7.

Die Primärleiterhälften sind aus Messingröhren hergestellte Cylinder *I* (Fig. 8), auf welche einerseits Messingkugeln, andererseits einfache gewölbte Böden aufgelöthet wurden. Ganze Länge einer Primärleiterhälfte 12,9 cm, Cylinderdurchmesser 3,0 cm, Kugeldurchmesser 3,7 cm; kleine auf die Kugeln schräg aufgelöthete dickwandige Messingröhrchen *r*, konisch ausgebohrt, nehmen die Zuleitungsdrähte auf, welche mit passend konisch zugespitzten, gut mit ihnen verlötheten Enden *e* versehen sind, mittels deren sie kräftig in die Primärleiterhälften eingepresst werden können. Scharfe Spitzen und Kanten habe ich am Primärleiter selbstverständlich auf's sorgfältigste vermieden; aber auch in der *Nähe* des Primärleiters befinden sich keine Metalltheile, keine Schrauben u. dergl., nach denen Seitenentladungen zu Stande kommen könnten. Der Primärleiter ruht auf vier Isolirstützen, von denen je 3 cm in Siegellack *s*[1]), 4 cm in Porzellan *p* ausgeführt sind (aufeinander gekittete Porzellanrollen). Durch die Siegellackstützen ist dem Primär-

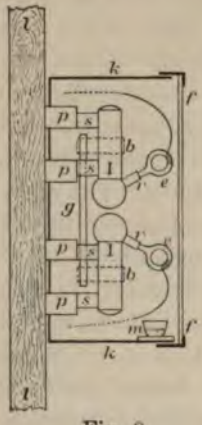


Fig. 8.

1) Die bei *lange dauernden* Versuchen stark sich erwärmenden Primärleiterhälften (insbesondere die Kathode) legt man zweckmässigerweise auf je zwei in den Siegellack eingebettete Glasröhrchen, um das Abschmelzen des Siegellacks zu verhindern.

leiter parallel eine Glasröhre *g* gelegt worden; um deren Enden und die entsprechenden Primärleiterhälften wird je ein kräftiges (in der Zeichnung punktirtes) Gummiband *b* gezogen, zu möglichst leicht lösbarer Befestigung des Primärleiters. [Zur Vereinfachung der Figur sind die Zuleitungsdrähte *e* gegen die Isolirstützen *ps* um den Primärleiter als Axe um etwa 90° gedreht eingezeichnet.] Der ganze Primärleiter steht in einem Pappkästchen *kk* von 16/16/34 cm Weite, mit abnehmbarem Deckel, welcher ein möglichst grosses Glasfenster *ff* enthält, sodass der ganze Primärleiter von aussen sichtbar bleibt. Im Innern des Kästchens steht ein kleines Näpfchen *m* mit concentrirter Schwefelsäure, zum Trockenhalten des Primärleiters. Pappkästchen und Primärleiter sind auf einer dicken Holzleiste *ll* montirt.

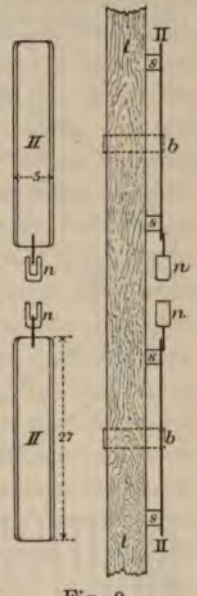


Fig. 9.

Die parabolischen Hohlspiegel und die Planspiegel aus Zinkblech, sowie das achteckige Gitter, aus Kupferdrähten gebildet, sind genau nach Hertz's Angaben ausgeführt, letzteres in Holzstativ, um eine horizontale Axe drehbar; überdies habe ich alle Apparate, sogar den Ruhmkorff, des bequemeren Experimentirens wegen, auf Rollen gestellt. Auch das Asphaltprisma hat im allgemeinen die von Hertz angegebenen Dimensionen und besteht aus 3 Einzelprismen; die Höhe dieser letzteren beträgt indessen nur 22 cm, sodass dieselben handlicher werden als die 50 cm hohen Originalprismen. — Den Secundärleiter bildete ich aus zwei 27 cm langen, 5 cm breiten, 0,05 cm dicken Messingblechen *II* (Fig. 9), deren Ränder der grösseren Steifigkeit halber beiderseits der Länge nach etwas umgebördelt sind. An den einander zugewandten Enden dieser Bleche sind 0,1 cm dicke, 2,5 cm (bei einem anderen Secundärleiter nur 1,5 cm) herausragende Kupferdrähte aufgelöthet, welche an ihren amalgamirten Enden kleine Siegellacknäpfchen *n* von etwa 0,2 cm lichter Weite und 1 cm lichter Höhe tragen, in welche Näpfchen die beiden entsprechenden möglichst reinen bezw. amalgamirten Drähte der Entladungsröhre eingetaucht

sind.[1]) Ich wählte die Näpfchen so klein, um eine möglichst lineare Zuleitung vom Secundärleiter zur Secundärfunkenstrecke in der Entladungsröhre zu erhalten; auch *kurze* Zuleitungsdrähte sind wohl im allgemeinen vortheilhaft. Wie am Primär-, so sind am Secundärleiter scharfe Spitzen und Kanten völlig vermieden. Die Secundärleiterhälften ruhen auf je zwei 1,5 cm hohen Siegellackstützen *s* und sind auf denselben durch Gummibänder *b* festgehalten. — Die Entladungsröhren, welche ich bereits genügend beschrieben habe und welche, wie oben erwähnt, auch für die objective Darstellung der Spiegelversuche ohne irgend ein weiteres Hilfsmittel genügen, können von Glasbläser C. Kramer in Freiburg i/B. bezogen werden[2]); nach meinen eingehenden Beschreibungen dieser Röhren kann aber auch Jedermann selber sich dieselben herstel-

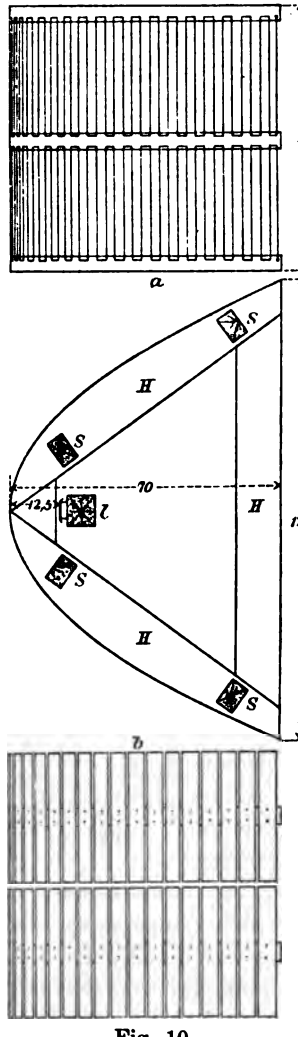


Fig. 10.

1) Statt dieser Näpfchen *n* lassen sich auch die oben (p. 36) erwähnten, vom Glasbläser vorgesehenen Näpfchen *N* der Kramer'schen Röhren direct verwenden, durch Eintauchen der amalgamirten Enden der entsprechend verlängerten, an die Secundärleiterhälften angelötheten Kupferdrähte in dieselben.

2) Alle bisher von Kramer gelieferten Entladungsröhren habe ich selber geprüft und richtig befunden; auch fürderhin gedenke ich die von demselben noch herzustellenden Röhren zu prüfen, wenn es ohne grössere Zeitversäumniss geschehen kann. Dagegen kann ich keinerlei Verpflichtung, dies regelmässig zu thun, eingehen, und noch viel weniger eine Verantwortung für richtiges Functioniren der von ihm gelieferten Röhren übernehmen.

len. Wird nicht auf grosse Dauerhaftigkeit solcher Röhren gesehen, so kann man die Secundärleiter direct in (angelöthete) Aluminiumdrähte endigen lassen, welche in eine kleine Geisslerröhre eingeführt sind, unter Beibehaltung der nach früherer Beschreibung herzustellenden möglichst kleinen Funkenstrecke. — Für meine Drahtspiegel liess ich drei parabolische Holzschablonen *H* (Fig. 10) mit 12,5 cm Focaldistanz herrichten, verband dieselben durch acht 32 cm lange Holzstützen *S* mit breiten Auflageflächen und überspannte die obere und die untere Hälfte des erhaltenen Gestells mit 0,1 cm dicken Kupferdrähten in Abständen von je 1 cm so, wie es in der Fig. 10a angedeutet ist, dass der ganze Spiegel gleichsam durch lauter der Focallinie parallel gespannte Resonatoren von etwa 34 cm Länge gebildet wird. Nach dem Ueberspannen ersetzte ich einige der Holzstützen durch gleich lange Glasstützen, wegen der gewünschten Durchsichtigkeit. In die Focallinie dieses Spiegels war mein auf separatem Holzstativ *l* befestigter Secundärleiter hineingestellt; auch bei diesem Stativ lässt sich das Princip der Durchsichtigkeit noch weiter verwerthen. — Ein ganz so wie der eben beschriebene construirter Drahtspiegel kann auch als Primärspiegel Verwendung finden. Ich würde indessen, wenn ich einen neuen Primärspiegel herzustellen im Falle wäre, gestützt auf die oben erwähnten Versuche des Hrn. Garbasso und auf die meinigen, vorziehen, einen solchen aus vielen gut abgerundeten Kupferblechstreifen von 27 cm Länge und 5 cm Breite (Dimensionen meines Secundärleiters) zusammenzusetzen, unter Verwendung nur zweier Holzschablonen, sodass jene Blechstreifen jeweilen in ihren Mitten durch zwei Drahtstifte auf die Schablonen festgenagelt wären (Fig. 10b). Ein solcher Spiegel sollte meines Erachtens eine stärkere und reinere Wirkung hervorbringen als die Blechspiegel, bei welchen seitliche Strömungscomponenten störende Einflüsse mit sich bringen können.

Physikal. Inst. d. Univ. Freiburg i/B., Februar 1894.

4. *Ueber Natriumstickstoff; von L. Zehnder.*

Bei Gelegenheit der Herstellung von Entladungsröhren, welche zur objectiven Darstellung der Hertz'schen Spiegelversuche mit Strahlen electrischer Kraft[1]) bestimmt waren, nahm ich hie und da an dem electrolytisch in die Röhren eingeführten Natrium[2]) auffallende Veränderungen wahr, wodurch ich mich veranlasst fand, gelegentlich dieser Erscheinung besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Ich bekam nämlich nicht in allen Röhren helle silberglänzende Natriumspiegel, vielmehr zeigten sich in einzelnen derselben rothe Beschläge an den Glaswandungen, welche in ihrer Farbe blank geputztem Kupfer täuschend ähnlich waren; andere Beschläge waren dunkelrothbraun, wieder andere dunkelblau, und noch manche andere Nuancen liessen sich erhalten. Ferner habe ich in jenen Entladungsröhren die Druckänderungen stets mit Hülfe eines Mac Leod'schen Manometers sorgfältig verfolgt und dabei beobachtet, dass in manchen Fällen der Druck stärker sich verminderte, als nur der Sauerstoffaufnahme aus der anfänglich die Röhre erfüllenden Luft durch das Natrium entsprach; zuerst war ich geneigt, solche Druckverminderungen kleineren Mengen von Wasserdampf zuzuschreiben, welche sich vielleicht erst im luftverdünnten Raume durch Verdunstung der an den Glaswandungen haftenden Wasserhaut gebildet haben mochten, welche dann beim Evacuiren die Luft verdrängten, schliesslich aber bei der Natriumentwickelung vom Natrium bez. von dessem Oxyde aufgenommen und chemisch gebunden wurden. Allein in einer Röhre, in welcher ich absichtlich den Strom sehr lange unterhielt, nahm der Druck fortwährend ab und in so bedeutendem Maasse, dass ich die Ursache dieser Erscheinung doch anderswo suchen zu müssen glaubte.

1) Vgl. vorige Mittheilung.
2) Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 1. 1890.

In einer Röhre hatte ich während der Natriumeinführung ausser einem kleineren silberglänzenden Natriumspiegel *b b* (Fig. 1) an einer Stelle *a b* einen kräftigen dunkelrothbraunen Beschlag, an anderen Stellen *b c* tiefblaue Beschläge und gleichzeitig fast vollständige Absorption des Gasinhaltes der ganzen Kahlbaum'schen Quecksilberluftpumpe erhalten, sodass der Strom meines Hochspannungsaccumulators nicht mehr im Stande war, die Röhre zu durchsetzen. Ich zog nun diese Röhre von der Luftpumpe ab und gewahrte bei näherer Untersuchung derselben ausser den eben erwähnten Beschlägen noch einen kupferrothen Ring von etwa 1 mm Breite, welcher sich am unteren Rande des dunklen rothbraunen Beschlages gebildet hatte. Oeffnete ich die Röhre und gestattete also der Luft den Zutritt in ihr Inneres, so verschwand der silberglänzende Beschlag von metallischem Natrium sofort, das Natrium verband sich mit dem Sauerstoff der Luft und bildete weisses kaustisches Natron, welches begierig Wasser aufnahm, soweit solches mit der Luft in das Röhreninnere gelangte; alle übrigen Beschläge änderten dagegen ihr Aussehen nicht. Nun brachte ich die Röhre Hrn. Prof. Elbs, welcher die Freundlichkeit hatte, die Beschläge genauer zu untersuchen, mit folgendem Ergebnisse:

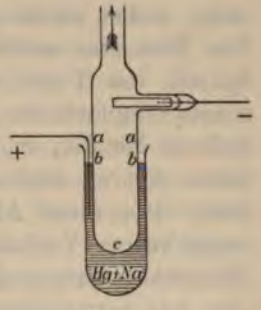


Fig. 1.

Bei Einführung weniger Tropfen Wasser in das Rohr verschwand jener schmale kupferrothe Ring sofort, auch da, wo er nicht von Wasser benetzt worden war, also schon infolge der sich bildenden Wasserdämpfe. Dieser kupferrothe Ring ist demzufolge eine Natriumverbindung, vielleicht ein Oxydul dieses Metalles, welches aber sehr leicht zerfällt und schon durch geringe Wasserdampfmengen in Natriumhydroxyd übergeführt wird. Ebenso wurde der blaue Beschlag vom Wasser rasch aufgelöst, dieser indessen nur da, wo er von Wasser benetzt worden war; es dürfte somit auch dieser Beschlag möglicherweise eine von den Natriumoxydulverbindungen sein, deren Eigenschaften bis dahin noch nicht genügend bekannt sind. Endlich wurde der dunkelrothbraune Beschlag

bei Benetzung mit Wasser gleichfalls aufgelöst, wenn auch langsamer, und es zeigte sich dabei eine starke Gasentwickelung, sei es dass bei der durch Natrium bewirkten Wasserzersetzung nur Wasserstoff, sei es dass auch der an das Natrium gefesselte Stickstoff frei wurde. Die weitere Untersuchung der Beschläge zeigte, dass ausser Natrium kaum andere Metalle in denselben sich vorfanden, insbesondere kein Kupfer, an welches man, wegen der ausgesprochen kupferrothen Färbung solcher Beschläge, allenfalls hätte denken können, weil ich eine Zeit lang den positiven Strom vermittels eines Kupferdrahtes in das Natriumamalgam, in welches die Röhre (Fig. 1) zum Theil eingetaucht war — „Quecksilberbad", wie ich es für die Folge nennen werde — hineingeleitet hatte, wobei dieser Kupferdraht merklich an Dicke abnahm. Von Zink war etwas weniges nachzuweisen; endlich mögen Spuren von Platin und Aluminium, welche Metalle nicht ebenso empfindliche Reagenzien besitzen, wie die meisten anderen Metalle, in den Beschlägen vorhanden gewesen sein. Solche Spuren können von der Kathode herrühren, denn ich hatte stets dicke Aluminiumdrähte, in die ich nach früher angegebenem Verfahren dünne Platindrähte einschmolz, als Electroden verwendet. Das Material jener Aluminiumdrähte aber war vermuthlich mit etwas Zink legirtes Aluminium.

Jene Beschläge enthalten ausser Natrium unzweifelhaft noch Stickstoff; denn ich hatte in verschiedenen Versuchen Röhren bis auf etwa $^1/_{200}$ mm Quecksilberdruck ausgepumpt, dann trockene Luft in die Pumpe eingelassen, und doch wurden dieser Luft nicht nur etwa 20 Proc., dem in ihr vorhandenen Sauerstoff entsprechend, entrissen, sondern über 90 Proc.; es muss also auch der in der Röhre und der Luftpumpe enthaltene Stickstoff sehr energisch durch irgend einen Vorgang absorbirt worden sein. Erhitzte ich nun jenen oben beschriebenen dunkeln Beschlag, so verblasste er, ging durch zahlreiche Nuancen, insbesondere durch ausgesprochenes Gelb hindurch, wurde metallglänzend, silberweiss bis grau, und es nahm der Druck im Röhreninnern wieder beträchtlich und bleibend zu, wenn auch nicht bis zur ursprünglichen Höhe, immerhin ein Zeichen dafür, dass an das Natrium gebundenes Gas nun wieder frei gemacht wurde; dabei destillirte metalli-

sches Natrium an andere kältere Stellen der Röhre über und schlug sich dort zum grössten Theil als silberglänzender Beschlag nieder, während ein kleinerer Theil von Natriumverbindungen, meist unmittelbar neben der Kathode, sich noch dunkler, nahezu schwarz färbte und sich nicht mehr überdestilliren liess, möglicherweise also mit der im Glase enthaltenen Kieselsäure bei der hohen Destillationstemperatur in Verbindung trat. Dass es sich nicht lediglich um Absorption des Stickstoffes durch das metallische Natrium, vielmehr um eine wirkliche chemische Verbindung der beiden Körper handelt, geht theils aus der Farbenänderung des silberglänzenden metallischen Natriums in Rothbraun, theils aus der Beständigkeit des dunkeln rothbraunen Beschlages mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, welcher Beschlag auch bei freiem Luftzutritt seine Farbe beibehält, erst bei Wasseraufnahme sich langsam löst und dann den Stickstoff fahren lässt. *Nur* infolge der Erwärmung des in der Röhre enthaltenen Natriums, ohne dass der electrische Strom hindurchgesandt wurde, fand gar keine Stickstoffaufnahme durch das Natrium statt; aber auch keine Abgabe von Stickstoff durch die Natrium-Stickstoffverbindung, ausser bei der erwähnten Erwärmung bis zur Dissociationstemperatur derselben; ebensowenig zeigten sich bei der Kälte Veränderungen am Manometer.

Eine Stickstoffaufnahme durch das Natrium ist schon von Hrn. Salet[1]) entdeckt worden; er beobachtete eine Druckverminderung in einer luftverdünnten Natrium enthaltenden Röhre, wenn er die Entladungen eines Funkeninductors durch dieselbe schickte. Später hat Hr. Prof. Warburg Versuche mit electrolytisch in Glasröhren eingeführtem Natrium angestellt über die Absorption von Gasen durch dasselbe[2]) und dabei gefunden, dass unter seinen Versuchsbedingungen keine Druckabnahme des reinen Stickstoffes, also keine Stickstoffabsorption durch das Natrium sich nachweisen lasse. Es war also für mich von Interesse, zu untersuchen, unter welchen Versuchsbedingungen eine solche Stickstoffabsorption durch Natrium mit Sicherheit auftrete; denn in vielen Entladungsröhren hatte

1) Salet, Compt. rend. **82.** p. 223; Pogg. Ann. **158.** p. 332. 1876.
2) Warburg, l. c.

ich gleichfalls keine Stickstoffabsorption, vielmehr stets helle, silberglänzende Beschläge von metallischem Natrium erhalten.

Bei der electrolytischen Einführung von Natrium in Glasröhren, welche mit verdünnter Luft gefüllt sind, reisst das Natrium in erster Linie den Sauerstoff der Luft rasch an sich, oxydirt sich und verbindet sich hierauf mit dem etwa in den evacuirten Röhren noch vorhandenen Wasserdampf, Natriumhydroxyd bezw. Natronlauge bildend. Diese hinwiederum wird vielleicht das im luftverdünnten Raume noch vorhandene Kohlendioxyd (der ursprünglich eingeführten atmosphärischen Luft) zu absorbiren vermögen, wenn nicht schon früher diesem letzteren durch das Natrium Sauerstoff entrissen und dasselbe in Kohlenoxyd übergeführt wurde. Wir erhalten also jedenfalls an der Innenwand der Glasröhre, da, wo sie in das Quecksilberbad eintaucht, welches die Anode bildet, eine Anhäufung verschiedener Substanzen, nämlich metallisches Natrium, Natrium-Oxyd- und Oxydulverbindungen, Natriumhydroxyd, eventuell Natronlauge und in dieser absorbirtes Kohlendioxyd etc. Waren solche Verunreinigungen die wesentliche Ursache der starken Stickstoffaufnahme durch das Natrium?

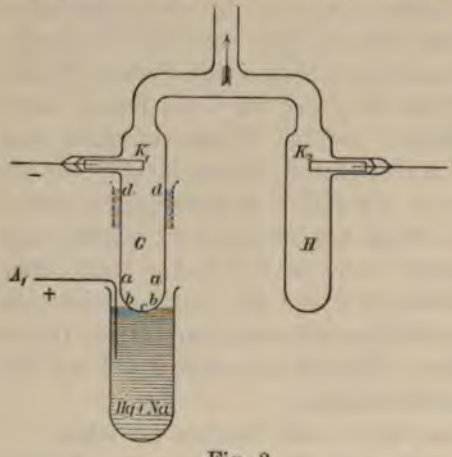


Fig. 2.

Um über diese Frage Klarheit zu erhalten, stellte ich mir die oben skizzirte Doppelröhre her mit zwei aus demselben Glase geblasenen gleichen Gefässen *G* und *H* (Fig. 2), welche beide je eine eigene Kathode K_1 K_2 erhielten. Diese zuerst mit Salpetersäure und Wasser gut gereinigte, dann getrocknete und mit den Kathoden versehene Röhre verband ich mit meinem Mac Leod'schen Manometer und mit der Kahlbaum'schen Quecksilberluftpumpe, pumpte zuerst auf etwa $^1/_{200}$ mm Quecksilberdruck aus, füllte sie mit trockener Luft

bis zum Atmosphärendrucke, pumpte nochmals ebenso weit aus und liess, nachdem die Röhre über Nacht ausgepumpt in Verbindung mit dem Phosphorsäureanhydridgefäss der Quecksilberluftpumpe gestanden hatte, wiederum trockene Luft eintreten bis zum Versuchsdrucke von 2,4 mm = 2400 Mikrons Hg. Dann zog ich die Röhre sammt dem Manometer von der Pumpe ab, sodass mit dem Versuchsraum weder Schliff noch Hahn in Verbindung stand, und führte hierauf mit dieser Doppelröhre folgende Versuche aus:

A. 10,1. Zuerst entwickelte ich in dem *einen* Gefässe *G* der Doppelröhre auf electrolytischem Wege Natrium, nachdem dieses Gefäss zuvor eine Stunde lang auf etwa 320° erhitzt worden war. Dabei hielt sich die Temperatur nach den von 4 zu 4 Minuten vorgenommenen Ablesungen zwischen 306 und 314 Centigraden (Temperaturablesungen ohne Correctionen), die Stromstärke zwischen 590 und 750 Mikroampers, der Druck nahm zuerst wegen der Sauerstoffaufnahme rasch, nämlich in 36 Minuten um 550 Mikrons Hg, später langsam, in 36′ um 175 Mikrons ab, vom Anfangsdrucke 2450 bis zum Enddrucke 1725 Mikrons, beide Drucke bei einer Quecksilberbadtemperatur von etwa 308° gemessen. Ich will hervorheben, dass bei diesem Versuche das Gefäss *G* möglichst wenig, nur einige Millimeter tief in das Quecksilberbad eintauchte (Fig. 2). Nach dem Herausnehmen des Gefässes *G* aus dem Bade zeigte sich bereits theilweise rothbraune Färbung des Natriumspiegels. Nun liess ich die Röhre sich abkühlen, wartete über $3^1/_2$ Stunden, damit aller in den Röhren des ganzen Apparates, der nirgends Capillaren enthielt, vorhandene Sauerstoff und Wasserdampf möglichst diffundiren und also zum Natrium gelangen, von diesem aufgenommen werden könne. Der Druck verminderte sich indessen kaum merklich; demnach war das Sauerstoff- und Wasserdampfwegschaffen während der Natriumeinführung selbst schon genügend besorgt worden.

B. 2,0. Nun tauchte ich das andere Gefäss *H* ebenfalls möglichst wenig tief in das Bad ein, wärmte dasselbe — wie jeweilen das betreffende Gefäss auch in allen folgenden Versuchen — gut vor, in diesem Falle etwa 40′ lang, schloss dann den Strom und erhielt *sofort* eine Entladung in dem für Natrium in Stickstoff charakteristischen *gelben* Glimmlicht, ein sicheres

Zeichen dafür, dass auch in dem Gefässe *H* wirklich kein Sauerstoff mehr sich vorfand.[1]) Dennoch war eine stetige, wenn auch langsame Druckabnahme zu constatiren, in 63′ nahm derselbe ab um 125, d. h. bis zu 1600. Dabei bewegte sich die Temperatur in den Grenzen 300 bis 298°, die Stromstärke variirte von 770 bis 700 Mikroamp. Nach dem Herausnehmen des Gefässes *H* war in demselben ein blanker Natriumspiegel zu sehen, ausserdem aber ein leiser Anflug von rein röthlicher Färbung.

C. 4,4. Um einen allfälligen Einfluss der oben genannten Verunreinigungen, nämlich des erhaltenen Beschlages, auf die Actionsfähigkeit des in ihrer unmittelbaren Nähe entwickelten Natriums stärker hervortreten zu lassen, wurde das Gefäss *G* sehr tief in das Quecksilberbad eingetaucht, sodass jener ganze Beschlag, welcher bei der ersten Natriumeinführung oberhalb des Bades, etwa an der Stelle *a* bis *b*, sich gebildet hatte, nun weit unterhalb der neuen Quecksilberoberfläche *d* (Fig. 2) des Bades sich befand. Die Temperatur änderte sich bei diesem Versuche von 296 bis 304°, die Stromstärke von 790 bis 680 Mikroamp. Der Druck war anfänglich auf 1650 Mikrons Hg gestiegen, wegen des tieferen Eintauchens des Gefässes in das heisse Quecksilberbad, und nahm während des Versuches in 63′ um 275 Mikrons ab.

D. 1,1. Gefäss *H* in das Bad eingetaucht, tiefer als während der Epoche B, aber noch nicht so tief, als in der vorigen Epoche C das Gefäss *G*. Temperaturschwankungen: 301 bis 307°, Stromschwankungen: 800 bis 720 Mikroamp., Druckabnahme 200 Mikrons in 3 Stunden.

E. 4,2. Gefäss *G* gleichfalls nur so tief in das Bad eingetaucht wie *H* in der Epoche D. Temperaturschwankungen: 297 bis 306°, Stromschwankungen: 730 bis 680 Mikroamp., Druckabnahme 425 Mikrons in 1 Stunde 42 Minuten.

F. 3,1. Gefäss *H* sehr tief eingetaucht, wie *G* in der Epoche C, sodass die Kathode K_2 der Oberfläche des Quecksilberbades sehr nahe kam. Temperaturschwankungen: 296 bis 302°, Stromschwankungen: 790 bis 600 Mikroamp. (hier musste wegen des zunehmenden Widerstandes des stark verdünnten Raumes die Stromstärke öfters als sonst durch Aus-

1) Warburg, l. c.

schalten von Zusatzwiderständen regulirt werden). Druckabnahme 525 Mikrons in 2 Stunden 52 Minuten.

Damit sich die Wirkungen der einzelnen Epochen besser mit einander vergleichen lassen, habe ich für jede Epoche die mittlere Druckabnahme pro Minute in Mikrons Quecksilberdruck neben den die betreffende Epoche bezeichnenden Buchstaben gesetzt.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen könnte man allerdings zu schliessen geneigt sein, bei der Natriumeinführung in das gemäss oben angegebener Weise verunreinigte Gefäss *G* nehme das Natrium mehr Stickstoff auf, als wenn dasselbe in das reine Gefäss *H* eingeführt werde. Allein aus der letzten Epoche F ist schon ersichtlich, dass auch in dem Gefäss *H* unter Umständen die Stickstoffaufnahme eine sehr energische sein kann, und ich glaube deshalb nicht, dass man aus diesen Versuchen wirklich einen Einfluss jener Verunreinigungen auf die untersuchten Vorgänge ableiten dürfe; vielmehr müssten zu solchem Zwecke noch viel mehr Anforderungen an die unbedingte Reinheit des einen, sowie auch an die ganz bestimmt zu definirende Verunreinigung des anderen Gefässes gestellt werden. Der wesentliche Grund der ungleichen Stickstoffaufnahme des Natriums in den beschriebenen Epochen wird hingegen aus den nun folgenden Versuchen ersichtlich werden.

Den Druck im Innern der oben beschriebenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Doppelröhre bestimmte ich zu 280 Mikrons Hg, etwa ein Neuntel des anfänglichen Druckes. Nun erhitzte ich das Gefäss *G* an derjenigen Stelle, an welcher sich die Natriumbeschläge befanden, vorsichtig mit einem Bunsenbrenner; die Natriumstickstoffverbindung zerfiel dabei, und ich sorgte nun dafür, dass das Natrium sich am Boden dieses Gefässes, etwa an den Stellen *a b c* (Fig. 2), als metallischer Spiegel niederschlug. Durch ein zweites Erhitzen destillirte ich das Natrium nochmals und trieb dasselbe nach oben, gegen die Kathode hin, so lange, bis sich auf der letzteren kleine Natriumtröpfchen zeigten, welche scheinbar ganz ohne Adhäsion an allen Seiten der Aluminiumkathode hingen. Nach Abkühlung des Gefässes auf Zimmertemperatur zeigte das Manometer einen Druck von 735 Mikrons Hg an; der Druck war somit um 455 Mikrons angestiegen. Nun behandelte ich das Gefäss *H* in ganz derselben Weise und erhielt dadurch eine weitere

Drucksteigerung um 425, also auf 1160 Mikrons. Da sich Sauerstoff und Wasserdampf nicht bleibend im Versuchsraume freimachen konnten, so war also die Druckvermehrung auf ungefähr den vierfachen ursprünglichen Werth dem frei gewordenen Stickstoff zuzuschreiben.

Für die folgenden Versuche, bei denen ich in das Gefäss *G* Natrium einführte, ohne dasselbe tief in das Quecksilberbad einzutauchen, gebe ich die beobachteten Zahlen an in nachstehender Tabelle I. Die Columne *t* gibt die Zeit an, welche jeweilen seit der letztvorhergehenden Ablesung der Tabelle verstrichen ist, ϑ die Temperatur in Centigraden, *p* den Druck in Mikrons Quecksilbersäule, *i* die Stromstärke in Mikroampers. Aus den Columnen *t* und *p* ergibt sich eine im Verhältniss zu den früher beschriebenen Versuchen weit raschere Aufnahme des Stickstoffs durch das Natrium: in 18 Minuten nahm der Druck um 870 Mikrons, also in *einer* Minute im Mittel um 48,3 Mikrons ab, ein Betrag, welcher die grössten oben erhaltenen Werthe der Stickstoffaufnahme um etwa das zehnfache übertrifft.

Tabelle I.

t	ϑ	*p*	*i*
—	302	1195	630
3	300	940	620
2	300	765	1800
3	298	580	1530
2	297	450	390
3	298	395	290
2	298	345	270
3	296	325	230

Bei dieser mit energischer Stickstoffaufnahme verbundenen Natriumeinführung hatte sich ein dunkler nahezu schwarzer Beschlag gebildet, welchen ich nun wieder vorsichtig erhitzte. Das Natrium destillirte weg, Stickstoff wurde neuerdings frei; dabei stieg der Druck auf 850 Mikrons Hg an. Nun behandelte ich das Gefäss *H* genau so wie zuvor *G* und erhielt:

Tabelle II.

t	ϑ	*p*	*i*
—	299	850	710
3	296	555	730
2	298	415	720
3	300	345	690
3	299	295	960
3	299	255	420
2	298	230	350

Auch in diesem Gefässe H, welches die unter p. 60 erwähnten Verunreinigungen jedenfalls nur spurenweise enthielt, war die Stickstoffaufnahme durch das Natrium eine ebenso energische, wie früher in G: in *einer* Minute wurde der Druck im Mittel um 38,7 Mikrons[1]) erniedrigt. Auffallend war stets die besonders starke Druckabnahme *in den ersten Minuten* eines jeden neuen Versuches, nahezu *100 Mikrons* pro Minute!

Nach Unterbrechung des Stromes erkannte man auf der zuletzt benutzten Kathode K_2 noch Natrium, indessen besass dasselbe nicht mehr wie früher die Form von kleinen Tröpfchen, mit sehr geringer Adhäsion an das Aluminium, vielmehr schien jetzt diese Adhäsion zwischen beiden Metallen eine sehr grosse zu sein: die Kathode bot einen Anblick dar, wie wenn sie stellenweise amalgamirt worden wäre. Möglicherweise hatten sich Aluminium und Natrium an jenen Stellen legirt.

Solche Versuche, wie die in den Tabellen I und II angegebenen, führte ich mehrere aus, indem ich nach jeder Versuchsreihe theils durch Erhitzen dem Natrium den Stickstoff wieder entriss, theils Natrium auf die Kathode überdestillirte, bis sich Tröpfchen auf derselben zeigten. Der Verlauf aller dieser Versuche war der oben beschriebene, insbesondere was die rasche Druckabnahme in den ersten Minuten jedes neuen Versuches anbetrifft. Bei allen Röhren aber, bei welchen keine merkliche Natriummenge auf die Kathode gelangt war, zeigte sich auch eine entsprechend geringere, bei vielen Röhren sogar gar keine Stickstoffaufnahme durch das Natrium.

Es geht aus diesen Versuchen unzweifelhaft hervor, dass bei der Glimmentladung in Stickstoff solcher vom Natrium aufgenommen werden kann, vermuthlich unter Bildung einer chemischen Verbindung (NNa_3?), sobald metallisches Natrium auf die Kathode gelangt ist. Diese Verbindung selbst schlägt sich aber nicht auf der Kathode, sondern vielmehr in der Nähe der Anode auf die Glaswandungen nieder und bildet dort einen mehr oder weniger dunkeln rothbraunen Beschlag.

---

1) Die Stickstoffaufnahme von 48,3 Mikrons im Gefässe G gegen 38,7 in H ist nur scheinbar intensiver, sie rührt von den grösseren, bei den erstgenannten Versuchen zur Verwendung gekommenen mittleren Stromstärken her. Auf gleiche mittlere Stromstärke reducirt erhält man fast vollkommen dieselben Zahlen.

Aus diesen Resultaten erklärt es sich leicht, warum Hr. Prof. Warburg bei seiner Versuchsanordnung keine merkliche Stickstoffaufnahme durch das Natrium erhielt, während doch eine solche aus den Versuchen des Hrn. Salet hervorgeht. Denn Hr. Warburg führte das Natrium electrolytisch ein, seine Kathode befand sich dabei theils weit entfernt von der Stelle, an welcher das Natrium aus den Glaswandungen sich entwickelte, theils überhaupt ausserhalb des stark erhitzten Raumes; es musste also das bei der hohen Temperatur des Quecksilberbades sich verflüchtigende Natrium an den höher gelegenen kälteren Gefässwandungen sich als Metallspiegel niederschlagen, lange bevor es seine Kathode erreichen konnte. Dagegen hat Hr. Salet ein Stückchen metallisches Natrium in seine Versuchsröhre hineingebracht und dasselbe sodann im evacuirten Raume erhitzt, um freie Oberflächen von metallischem Natrium zu erhalten; nachher destillirte er das Natrium öfters hin und her und zuletzt in die *Nähe* seiner Electroden hinüber, und dabei gelangte zweifellos ein Theil des Natriums auf die Kathode selbst, sodass seine Versuche dadurch den von mir oben beschriebenen auf's vollkommenste ähnlich werden.

Ob *Spuren* von Verunreinigungen des Gasinhaltes der Versuchsröhre auf die Stickstoffaufnahme durch das Natrium einen wesentlichen Einfluss haben, kann durch meine Versuche nicht endgültig entschieden werden; denn alle Spuren von Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäure etc. würden aus dem Gefässe *H* in das Gefäss *G*, in welches zuerst Natrium eingeführt wurde, erst nach viel längerer Zeit hinübergelangt sein.[1]) Dagegen lassen meine Versuche die Vermuthung aufkommen, es seien insbesondere die Vorgänge an *Kathoden*, welche die in evacuirten Räumen unter dem Einflusse des electrischen Stromes beobachteten chemischen Wirkungen hervorzurufen im Stande sind.

Physikal. Inst. d. Univ. Freiburg i. B., Februar 1894.

1) Vgl. Threlfall, Phil. Mag. (5) **212.** p. 1. 1893.

5. *Bemerkungen zu Herrn Milthaler's Arbeit*[1]*: „Ueber die Verwendung des Manganin zu Widerstandsrollen"; von E. Wiechert.*

Ein Metalldraht ist wegen der mechanischen Deformation bei der Herstellung und weiteren Verarbeitung zunächst akatastatisch (d. h. seine Materie befindet sich zunächst nicht in Gleichgewichtszuständen). Die freiwilligen Structurveränderungen, welche infolgedessen weiterhin stattfinden, verlaufen bei verschiedenen Temperaturen verschieden schnell. Diese Feststellung charakterisirt den Einfluss der Temperatur zwar nicht erschöpfend, aber doch in der Hauptsache, — wir beachten die Complicationen nicht weiter. Zur Verdoppelung der Geschwindigkeit der Structurveränderungen reicht nach den bisherigen Beobachtungen[2]) schon eine Temperaturerhöhung um wenige Grade hin.[3]) Wird der Draht daher abwechselnd gewöhnlichen und erheblich höheren Temperaturen ausgesetzt, und sind die Intervalle mit gewöhnlichen Temperaturen nicht sehr gross im Verhältniss zu den Intervallen mit höheren Temperaturen, so darf angenommen werden, dass nur während der letzteren Structurveränderungen vor sich gehen. Dies machte sich P. Cohn bei seinen experimentellen Untersuchungen[3]) in dem mathematisch-physikalischen Laboratorium der hiesigen Universität über den Ablauf der Akatastase hartgezogener Drähte von Platin, Silber, Gold und Kupfer bei verschiedenen Temperaturen zu Nutze, indem er die Messungen des electrischen Widerstandes, durch welche der Fortschritt

1) Milthaler, Wied. Ann. **46.** p. 297. 1892.

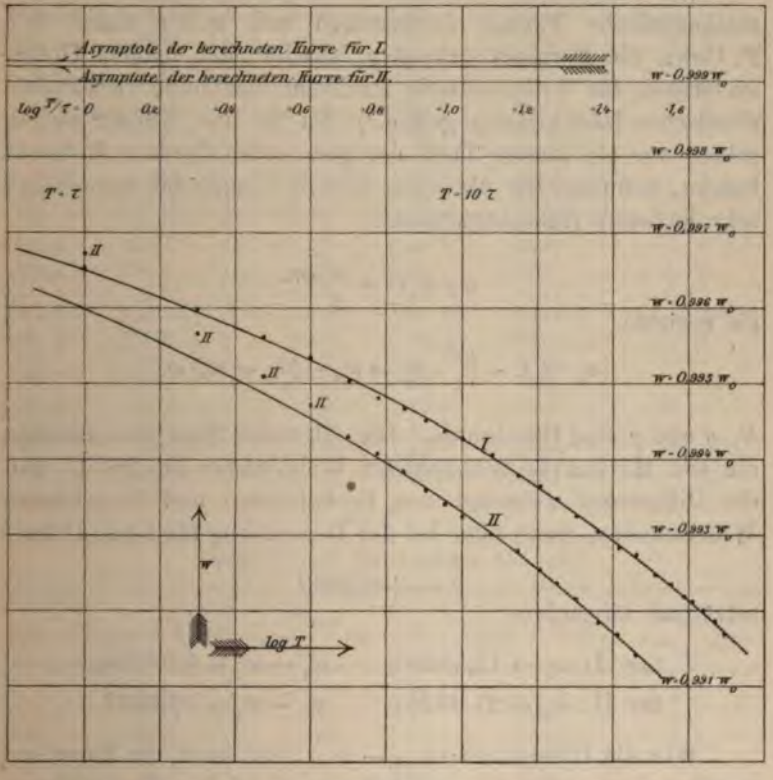
2) Vgl. P. Cohn, Wied. Ann. **41.** p. 71. 1890.

3) In dieser starken Einwirkung von Temperaturveränderungen zeigt sich eine der Eigenthümlichkeiten, die den akatastatischen Erscheinungen (zu welchen z. B. elastische, thermische, dielectrische Nachwirkung und viele chemische Vorgänge gehören) ein so hohes theoretisches Interesse verleihen. Vgl. E. Wiechert, „Akatastatische Erscheinungen", Sitzungsber. der phys.-ökonom. Ges. zu Königsberg i. Pr., November 1893.

der Structurveränderungen verfolgt wurde, in passend eingeschaltete Intervalle gewöhnlicher Temperatur verlegte, wo sie bequem und sicher ausgeführt werden konnten. Und denselben Umstand finden wir auch bedeutsam für die neueren ähnlichen Experimente von Milthaler über das Verhalten von Manganindrähten, an welche sich die vorliegenden Bemerkungen knüpfen. *Ich beabsichtige dabei auf einige theoretische Gesichtspunkte hinzuweisen, deren Verwerthung für solche experimentelle Arbeiten sehr vortheilhaft ist, weil sie den Beobachtungen erhöhte Bedeutung verleihen und durch ihr scharfes Licht manche Folgerungen und Fragen von erheblichem Interesse veranlassen.*

Milthaler untersuchte drei Manganindrähte, I, II, III; wir wollen zunächst die Ergebnisse für die Drähte I und II betrachten, welche ganz ähnlich behandelt wurden: I erlitt 50mal, II 30mal nacheinander gleich lange Erhitzungen mit Hülfe eines Wasserdampfbades. Die Zeit vom Anzünden der Flamme unter dem Siedeapparat bis zum Herausnehmen der Rolle betrug $1^1/_2$ Stunden. (Dass ich hier und weiterhin Einzelheiten angeben kann, welche in der Originalabhandlung nicht erwähnt werden, verdanke ich gütigen mündlichen Mittheilungen des Hrn. Verfassers.) Die Structurveränderungen während irgend einer der Erhitzungen wären auch eingetreten, wenn der Draht plötzlich — d. h. so schnell, dass die Uebergangszeit vernachlässigt werden kann — auf 100° C. geführt und nach Ablauf einer gewissen Zeit τ wiederum plötzlich auf gewöhnliche Temperatur zurückgeführt worden wäre. Die Zeit τ hätte wohl bei beiden Drähten etwas länger als eine Stunde sein müssen. Ihre Variationen von Erhitzung zu Erhitzung bei demselben Draht wegen der Schwankungen des Barometerstandes u. dgl. vernachlässigen wir und können dann annehmen, dass der Draht sich vor den Erhitzungen, nach der ersten, zweiten, dritten etc. Erhitzung in demjenigen Stadium der Akatastase befand, welches er bei constant erhaltener Temperatur von 100° C. nach Ablauf der Zeit $T = 0$, $= \tau$, $= 2\tau$, $= 3\tau$ etc. passirt haben würde. Milthaler beobachtete den jedesmaligen zugehörigen electrischen Widerstand w bei 20° C.

In der beigefügten graphischen Darstellung der Beobachtungen durch Punkte ist w/w_0 als Ordinate, $\log T/\tau = \log n$ als Abscisse verwendet; w_0 bedeutet den vor jeder Erhitzung gemessenen Widerstand, n die Anzahl der vorangegangenen Erhitzungen. Um Ueberladung der Figur zu vermeiden, ist von $n = 10$ ab nur noch jede zweite und von $n = 20$ ab nur



noch jede dritte Beobachtung berücksichtigt. Die beiden eingezeichneten Curven beziehen sich auf die weiter unten mitgetheilte Berechnung. — Bedenkt man, dass bei immer wachsender Zeit T der Widerstand w schliesslich constant werden muss, dass also die Curve, welche w in seiner Abhängigkeit von $\log T$ zeigt, sich schliesslich an eine zur Abscissenaxe parallele Gerade schmiegen muss, und beachtet man, dass bei beiden Drähten das Ende desjenigen Theiles

der Curve, auf welchem die Milthaler'schen Beobachtungen liegen, gegen die Abscissenaxe seine concave Seite kehrt, *so ist zu schliessen, dass wir in beiden Fällen von dem Endwerthe des Widerstandes noch weit entfernt sind.* Dem Anscheine nach umfassen die Beobachtungen noch nicht einmal die Hälfte der gesammten Widerstandsänderung.

Wir wollen nun versuchen die Beobachtungen durch eine mathematische Formel darzustellen und wollen dabei wie P. Cohn die Formeln anwenden, welche nach meinen Untersuchungen für entsprechende Probleme der nahe verwandten elastischen Nachwirkung gelten.[1]) Da für uns, wie wir soeben sahen, nur ein kleiner Theil der gesammten Curve in Betracht kommt, benutzen wir die unter solchen Umständen brauchbare sehr bequeme Näherungsformel:

$$w_T = G - \frac{g}{\gamma} T^\gamma;$$

sie ergiebt:

$$w_T = G - \frac{g\tau^\gamma}{\gamma} \cdot n^\gamma = w_0 - (w_0 - w_\tau) n^\gamma.$$

G, g und γ sind Constanten. Die folgenden Tabellen enthalten die von Milthaler beobachteten Widerstände bei 20° C. und die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Widerständen, wenn man bei der Berechnung für beide Drähte

$$\gamma = +0{,}2580$$

setzt und ausserdem

für I: $w_0 = 12{,}58330$, $\quad w_0 - w_\tau = 0{,}03458$;
für II: $w_0 = 21{,}44281$, $\quad w_0 - w_\tau = 0{,}06937$.

Wie die Differenzen $w_{\text{beob.}} - w_{\text{ber.}}$ (und auch die Figur auf p. 69) zeigen, *wird die ausführlichere der beiden Beobachtungsreihen, diejenige für den Draht I, abgesehen von der Beobachtung vor den Erhitzungen in ihrer ganzen Ausdehnung innerhalb der Beobachtungsfehler richtig wiedergegeben und die Beobachtungsreihe für den Draht II etwa von $n = 4$ ab.* Der Leser wird das gewiss gern als einen schönen Erfolg der Rechnung anerkennen.

1) E. Wiechert, Wied. Ann. **50.** p. 335 u. 546. 1893.

Draht I vom Durchmesser 0,50 mm.

n	$w_{beob.}$ in S. E.	$(w_{beob.} - w_{ber.}) \cdot 10^4$	n	$w_{beob.}$ in S. E.	$(w_{beob.} - w_{ber.}) \cdot 10^4$
0	12,5927	+ 94	26	12,5031	− 1
1	5492	+ 5	27	5022	− 2
2	5423	+ 4	28	5016	0
3	5378	+ 4	29	5015	+ 6
4	5343	+ 4	30	5002	+ 1
5	5302	− 7	31	4985	− 9
6	5270	− 14	32	4985	− 2
7	5255	− 7	33	4981	0
8	5237	− 5	34	4977	+ 3
9	5220	− 3	35	4970	+ 2
10	5207	0	36	4957	− 4
11	5194	+ 3	37	4954	− 1
12	5183	+ 7	38	4949	0
13	5164	+ 1	39	4946	+ 3
14	5147	− 3	40	4937	0
15	5145	+ 7	41	4937	+ 5
16	5129	+ 3	42	4937	+ 11
17	5114	− 1	43	4924	+ 4
18	5105	+ 1	44	4919	+ 4
19	5087	− 7	45	4914	+ 4
20	5082	− 2	46	4901	− 3
21	5072	− 3	47	4900	+ 1
22	5071	+ 6	48	4890	− 4
23	5054	− 2	49	4890	+ 1
24	5049	+ 1	50	4881	− 3
25	5037	− 3			

Draht II vom Durchmesser 0,25 mm.

n	$w_{beob.}$ in S. E.	$(w_{beob.} - w_{ber.}) \cdot 10^4$	n	$w_{beob.}$ in S. E.	$(w_{beob.} - w_{ber.}) \cdot 10^4$
0	21,4604	+ 176	16	21,3012	+ 2
1	3902	+ 168	17	2990	+ 3
2	3679	+ 80	18	2973	+ 7
3	3559	+ 52	19	2946	+ 1
4	3473	+ 37	20	2926	0
5	3392	+ 15	21	2906	− 1
6	3341	+ 14	22	2895	+ 7
7	3284	+ 2	23	2864	− 6
8	3233	− 9	24	2860	+ 7
9	3198	− 7	25	2833	− 4
10	3156	− 16	26	2821	+ 1
11	3146	+ 6	27	2803	− 2
12	3106	− 5	28	2788	− 1
13	3081	− 3	29	2772	− 2
14	3063	+ 5	30	2762	+ 2
15	3031	− 2			

Die Quotienten $(w_0 - w_\tau)/w_0$, also die Widerstandsänderungen im Verhältniss zum Gesammtwiderstand sind beim Draht II etwa 6/5mal grösser als beim Draht I. Dieser Unterschied hat seinen Grund sicherlich zum Theil darin, dass die Oberfläche der Drahtrolle, welche den Wärmeaustausch mit der Umgebung vermittelte, im Verhältniss zu der Wärmecapacität der Drahtrolle für II erheblich grösser war als für I, sodass τ_{II} grösser wurde als τ_I, er wird aber schwerlich dadurch vollständig erklärt, denn dann hätte $\tau_{II}^{0,258} : \tau_I^{0,258} = 6:5$, hätte also τ_{II} fast doppelt so gross als τ_I sein müssen, was nicht denkbar scheint. Die Hauptursache des Unterschiedes müssen wir demnach wo anders suchen: *nach den Erfahrungen von P. Cohn bei der erwähnten Untersuchung ist es sehr wahrscheinlich, dass sie in Structurunterschieden liegt, die sich beim Drahtziehen einstellten.*

Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit auf die Differenzen $w_{\text{beob.}} - w_{\text{ber.}}$, welche die Beobachtungsfehler übersteigen. *Die einzig vorkommende derartige Differenz beim Draht I sagt aus, dass die Widerstandsänderung infolge der ersten Erhitzung grösser war, als die Rechnung erwarten lässt (immerhin erklärt die letztere 80 Proc. der thatsächlichen Aenderung). Beim Draht II entspricht die erste Widerstandsänderung recht gut der Rechnung, aber die zunächst folgenden sind grösser ausgefallen.* — Bevor wir an die Frage nach der Erklärung dieser Abweichungen herantreten, müssen wir zweier Mängel unserer Rechnung gedenken: Erstens berücksichtigt sie nicht, dass auch in den Zeiten gewöhnlicher Temperatur Structurveränderungen in den Drähten stattfanden, zweitens benutzt sie eine nur näherungsweise gültige Formel. Einfache Ueberlegungen, auf die ich hier nicht eingehen will, zeigen, dass beide Umstände im wesentlichen nur den Rechnungswerth der jedesmaligen ersten Beobachtung beeinflussen und zwar in dem Sinne, dass die zugehörigen Abweichungen zwischen den beobachteten und den theoretischen Werthen thatsächlich noch etwas grösser sind, als sie nach den Tabellen scheinen. — *Zur Erklärung der Abweichungen bieten sich mehrere Möglichkeiten*; von ihnen will ich drei anführen, die mir besonders wichtig scheinen. Eine Discussion schliesse ich nicht an, denn sie würde uns sehr weit führen und doch in Unsicherheit lassen. 1. Durch

Zusammenschrumpfen der (Vulcan-Fiber-)Spulen, auf welche die Drähte gewickelt waren, und ihrer Seidenumspinnung, ferner durch Veränderungen in der Lage der Windungen — alles infolge der Erhitzungen — *hat die Längsspannung der Drähte sich vielleicht vermindert, sodass sie kürzer und dicker und besser leitend wurden.* 2. Unsere Formel nimmt nur eine Art von Structurveränderungen in den Drähten während des Ablaufes der Akatastase an; *möglicherweise gingen zwei oder mehr als zwei verschiedenartige nebeneinander vor sich.* [1]) 3. In der Theorie der elastischen Nachwirkung, der wir unsere Formel entliehen, hat diese zunächst nur für sehr kleine Deformationen Bedeutung; *in unserem vorliegenden Falle nun handelt es sich — vor allem wegen des Drahtziehens — um sehr grosse Deformationen: sehr wahrscheinlich dürfen wir hierin einen Grund für die Abweichungen sehen.*

Der dritte Draht, für den Milthaler Beobachtungen mittheilt, wurde 20 mal mittels eines Luftbades je $2^1/_2$ Stunden lang höheren Temperaturen als 100° C. ausgesetzt: Die Temperatur des Luftbades schwankte dabei innerhalb Grenzen, die um etwa 5° C. auseinanderlagen. Unter diesen Umständen eignen sich die Beobachtungen für uns nur in beschränktem Maasse zu einer theoretischen Verwerthung.

Ganz in Uebereinstimmung mit den Forderungen der Theorie wegen der höheren Temperatur waren die Widerstandsänderungen in gleichen Zeiten der Erhitzung verhältnissmässig grösser als bei den Drähten I und II.

Während der fünften Erhitzung war die Mitteltemperatur 140° C., während der vorangehenden und ebenso während der folgenden 130° C. Dies ermöglicht eine (freilich recht unsichere) Schätzung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten, mit welchen die Structurveränderungen in dem Drahte bei 140° C. und bei 130° C. erfolgten: Durch die Erhitzung auf 140° C. verminderte sich der Widerstand (bei 20° C. gemessen) von 11,5906 S. E. auf 11,5755 S. E., also in Einheiten der vierten Decimalen

---

1) Vgl. die citirte Arbeit von P. Cohn, § 1; ferner: E. Wiechert, Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur, Artikel 26—28.

um 151, durch die Erhitzungen auf 130° C. um 54 und 30, im Mittel um 42. *Hiernach scheinen die Structurveränderungen in Manganindrähten bei 140° C. 151/42 = ca. $3^1/_2$ mal schneller zu verlaufen als bei 130° C.* Die so gewonnene Zahl stimmt der Grössenordnung nach recht gut mit unseren sonstigen Erfahrungen über akatastatische Erscheinungen zusammen, insbesondere auch mit den entsprechenden Zahlen, welche P. Cohn für Drähte von Platin und Silber erhielt.

Königsberg i. Pr., Januar 1894.

6. *Ueber die elliptische Polarisation im reflectirten Lichte. II. Theil: Der Verlauf der Erscheinung bei Glasspiegeln; von K. E. F. Schmidt.*

(Hierzu Taf. I Fig. 16—23.)

Ich glaube im ersten Theil (Wied. Ann. 51. p. 417 bis 440) dieser Untersuchungen erwiesen zu haben, dass die elliptische Polarisation im reflectirten Lichte eine mit gesetzmässiger Constanz auftretende Erscheinung ist. Die hierbei gültigen Gesetze aufzufinden, schien mir zunächst eine Untersuchung an Gläsern, deren (Brechungs- und) Dispersionsvermögen möglichst variirten, sehr erfolgversprechend. Dank der Bestrebungen von Abbé und Schott besitzen wir in den Jenenser Glassorten ein Material, das hier den weitgehendsten Anforderungen genügt.

Einen grossen Theil der untersuchten Gläser verdanke ich der bekannten Liberalität der Zeiss'schen Firma, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank öffentlich abstatten möchte.

Die Beobachtungen sind sämmtlich nach der (Wied. Ann. 51. p. 419 ff.) eingehend erläuterten Methode durchgeführt. Um die im Spectrum auftretenden Streifenverschiebungen für die Feststellung der ihnen entsprechenden Phasendifferenzen zu benutzen[1]), habe ich eine Kalibrirung mit Hülfe eines Soleil'schen Compensators vorgenommen. Eine graphische Darstellung dieser Messungen liess dann eine schnelle und bequeme Bestimmung der Phasendifferenzen, in Wellenlängen ausgedrückt, aus den gemessenen Streifenverschiebungen zu.

Ich habe mich hierdurch von der Annahme einer gleichmässig für alle Farben erfolgenden Phasenänderung, die allerdings angenähert eintritt, unabhängig gemacht. Die Glasspiegel wurden mit Hülfe des Wernicke'schen Verfahrens nach vorhergegangener Neupolitur gereinigt. Bei den Flintgläsern mittlerer Brechung gelang es, bei der ersten Reinigung eine

1) Vgl. darüber Theil I. Wied. Ann. 51. p. 425.

tadellose Fläche zu erhalten, bei den stark borsäure- oder bleioxydhaltigen Flintgläsern[1]) habe ich bisher eine Reinigung auch nicht annähernd erreicht. Bei den Crowngläsern musste die Procedur der Reinigung meist öfters wiederholt werden, ehe die gewünschte Reinheit da war. Bei der Beurtheilung des Grades der Reinheit liess ich mich von den (Wied. Ann. 51. p. 434) angegebenen Kriterien leiten. Die Spiegel der ganz schwach dispergirenden Crowngläser haben vermuthlich eine völlige Constanz der Oberflächenschicht noch nicht erreicht, jedoch glaube ich so weit vorgeschritten zu sein, dass das Gesetz der elliptischen Polarisation für diese Medien aufzustellen ist.

4. Die Beobachtungen.

Die Resultate der Beobachtungen habe ich in Tabellen, welche folgendermaassen eingerichtet sind, dargestellt.

Der Kopf jeder Tabelle gibt die Glassorte mit ihren Constanten an: den *Polarisationswinkel* für Licht der Fraunhofer'schen Linie F; die *Indices* n_{XIX} und n_{XXI} für F und G (die ungefähr der Lage des XIX. und XXI. Interferenzstreifens, für welche die Messungen durchgeführt sind, entsprechen); die sogenannte *mittlere Dispersion* $n_F - n_G = \delta$, d. h. die Differenz der Indices für die F- und G-Linie.

Die erste Verticalreihe gibt die Einfallswinkel, die zweite den in Winkelgraden ausgedrückten Abstand ψ des Einfallswinkels vom Polarisationswinkel; dieser Abstand ist negativ gezählt für unter, positiv für über dem Polarisationswinkel liegende Winkelgrössen; die 3. und 4. Reihe enthält die beobachteten

1) Das erste Glas enthielt 31 Proc. B_2O_3, das zweite 69 Proc. PbO; ersteres wird wahrscheinlich durch das Wasser der Gelatine dadurch angegriffen, dass die Borsäure gelöst wird. Der Spiegel zeigte nach dem Abzuge eine völlig neue Oberfläche, indem ein System Newton'scher Farbenringe auftrat. Bis jetzt habe ich trotz wiederholter Versuche eine solche Zerstörung der Grenzfläche bei dem übrigens sehr weichen Glase nicht vermeiden können. Das zweite Glas zeigte allerdings nach dem Abzug einen tadellosen Spiegel, aber die an demselben erhaltenen Werthe ergaben sofort einen ungesetzmässigen Verlauf. Wie übrigens bei dem sich basisch verhaltenden Glase die basisch reagirende Gelatine einwirken konnte, ist schwer erklärlich. Ich setze augenblicklich die Reinigungsversuche an solchen empfindlichen Substanzen fort, um, wenn möglich, auf die Bedingungen zu kommen, die das Verfahren absolut sicher machen.

Phasendifferenzen für das blaue (XXI) und grüne (XIX) Licht. Die letzte Reihe gibt die Polarisatorstellungen — der Analysator stand ständig unter 45° gegen die Einfallsebene. Die Polarisatorazimute sind + für ||, negativ für × Nicols — diese in à vision directe Stellung gedacht — gerechnet.

Die Werthe für die Polarisatorazimute sind mehr zur Orientirung als zur Feststellung des definitiven Werthes bestimmt worden; da bei dem dispergirten Lichte eine grosse Genauigkeit in diesen Einstellungen nicht zu erzielen war.

Gruppe A.

Tabelle I.

O 20. **Silicatcrown** $\overline{\varphi} = 56{,}3°$.

$n_{XIX} = 1{,}5078$
$n_{XXI} = 1{,}5126$ $\quad n_F - n_C = 0{,}00842.$

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisator azimuth	polirt mit Zinnasche		polirt mit Eisenoxyd	
52°	−4,3°	−0,005 λ	−0,006 λ	82,1°				
54	−2,3	−0,008	−0,011	87,7				
58	+1,7	—	—	—	0,009 λ	85,9°		
59	2,7	0,007 λ	0,003 λ	−85,0	—	85,6		
60	3,7	0,003	0,003	−81,3	0,004	82,8		
62	5,7	—	—	−80,6	0,007	81,6[1])	0 λ	78,6°[2])
70	13,7	—	—	−70,9	—	—	0,003	69,3
80	23,7	—	—	—	—	—	0,002	56,2

Tabelle II.

671. **Silicatcrown** $\overline{\varphi} = 56{,}6°$.

$n_{XIX} = 1{,}5224$
$n_{XXI} = 1{,}5275$ $\quad n_F - n_C = 0{,}00904.$

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Azimuth des Polarisators
49°	− 7,6	0,003 λ	− 0,002 λ	+ 79,7°
51	− 5,6	0,000	− 0,007	83
53	− 3,6	0,000	− 0,011	85,1
58	+ 1,4	0,004 λ	0,008 λ	− 86,7
60	+ 3,4	0,007	0,007	− 82,9
62	+ 5,4	−0,004	0,002	− 82,1
64	+ 7,4	−0,007	0,004	− 77,6
67	+ 10,4	0,000	—	− 71,7

1) Messung für $\varphi = 61°$. 2) für $\varphi = 63°$.

Tabelle III.

S 169. **Phosphatcrown**[1]) $\bar{\varphi} = 56{,}8^0$.

$n_{XIX} = 1{,}5261$
$n_{XXI} = 1{,}5302$ $\quad n_F - n_c = 0{,}00747$.

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI			Azimuthe im Polarisator			Phasendifferenz für XIX			polirt
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	
52°	− 4,8°	—	0,002 λ	0,000 λ	—	84,4°	83,8°	—	−0,002 λ	+0,003 λ	
53	− 3,8	—	—	—	—	85,9	—	—	−0,012	—	
53,7	− 3,1	0,005 λ	—	—	84,8°	—	—	—	—	—	
54	− 2,8	—	0,003	0,005	—	85,8	86,1	—	−0,005	0,000	
55	− 1,8	—	0,006	—	—	87,6	89,0	—	−0,002	—	
55,7	− 1,1	0,004	—	—	88,3	—	—	−0,032 λ	—	—	
59	+ 2,2	0,5 − 0,01	0,5 − 0,0108	0,5 − 0,011	−85,2	−85,7	−84,9	0,5 − 0,036	0,5 − 0,008	0,5 − 0,011	—
60	+ 3,2	0,5 − 0,001	0,5 − 0,000	0,5 − —	−83,9	−84,4	—	0,5 − 0,011	0,5 − —	0,5 − —	—
62	+ 5,2	0,5 − 0,002	0,5 − 0,000	0,5 − 0,007	−80,9	−80,5	−80,2	0,5 − 0,012	0,5 − 0,001	0,5 − 0,009	0,5 − 0,004
64,5	+ 7,7	0,5 − 0,000	0,5 − 0,000	0,5 − —	−77,8	−77,8	—	0,5 − 0,004	0,5 − 0,004	0,5 − —	0,5 − +0,001
66	+ 9,2										0,5 − +0,006
70	+13,2										

1) Bei diesem Glase habe ich für jeden Streifen drei Beobachtungsreihen angegeben, die jedesmal nach stetig wiederholter Reinigung fortgelegt wurden, um zu zeigen, wie weit Constanz in die Beobachtungen zn bringen war.

Tabelle IV.

O 1243. **Weiches Silicatcrown** $\bar{\varphi} = 56{,}8$.

$n_{XIX} = 1{,}5278$
$n_{XXI} = 1{,}5530$ $n_F - n_C = 0{,}01012$.

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Azimuth des Polarisators
51,7°	− 7,1°	0,001 λ	− 0,002 λ	82,7°
53,7	− 5,1	0,001	− 0,006	86,3
59	+ 2,2	0,5 − {− 0,002	0,5 − {0,016	− 84,9
60	+ 3,2	+ 0,001	0,017	− 82,8
62	+ 5,2	+ 0,003	0,008	− 79,6
64,5	+ 7,7	—	0,004	− 76,7

Gruppe B.

Tabelle V.

O 1288. **Schweres Bariumsilicatcrown** $\bar{\varphi} = 57{,}7°$.

$n_{XIX} = 1{,}5796$
$n_{XXI} = 1{,}5852$ $n_F - n_C = 0{,}00995$ (vgl. Fig. 2).

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisatorazimuth
30°	− 27,7	0,000 λ	0,000 λ	+ 55,8°
35	− 22,7	0,000	—	60,7
40	− 17,7	0,000	0,000	67
45	− 12,7	0,006	0,000	70,8
50	− 7,7	0,011	—	80,2
70	+ 12,3	0,5 − {0,003	0,5 − {0,009	− 72,8
80	+ 22,3	0,002	0,004	− 56,7

Tabelle VI.

O 1267. **Schwerstes Bariumsilicatcrown** $\varphi = 58{,}3$ (vgl. Fig. 2).

$n_{XIX} = 1{,}6202$
$n_{XXI} = 1{,}6265$ $n_F - n_C = 0{,}01092$.

Einfallswinkel	ψ	Phaseadifferenz für XXI	Phaseadifferenz für XIX	Polarisatorazimuth
20°	− 38,3°	0,000 λ	0,000 λ	+ 47,8°
30	− 28,3	0,000	0,000	56,8
35	− 23,3	0,005	0,000	60,2
45	− 13,3	0,013	0,018	73,9
50	− 8,3	0,023	0,025	79,1
60	+ 1,7	0,5 − {0,049	0,5 − {—	− 86,5
63	+ 3,7	0,023	0,019	− 81,1
65	+ 5,7	0,013	0,015	− 78,4
70	+ 10,7	0,005	0,007	− 71,5

Gruppe C.

Tabelle VII.

O 527. **Barytleichtflint** $\bar{\varphi} = 57{,}7^\circ$.

$n_{XIX} = 1{,}5798$
$n_{XXI} = 1{,}5854$ $\quad n_F - n_C = 0{,}0113.$

Einfalls-winkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisator-azimuth
30°	− 27,7°	0,000 λ	0,000 λ	+ 53,9°
35	− 22,7	0,000	0,000	60,2
40	− 17,7	0,000	0,002	66,6
45	− 12,7	0,009	0,008	73,8
50	− 7,7	0,019	—	79,1

Tabelle VIII. [1])

O 154. **Leichtes Silicatflint** $\bar{\varphi} = 57{,}5^\circ$.

$n_{XIX} = 1{,}5804$
$n_{XXI} = 1{,}5883$ $\quad n_F - n_C = 0{,}01327.$

Einfalls-winkel	ψ	Phasendifferenz für XXI (1)	Phasendifferenz für XXI (2)	Phasendifferenz für XIX	Polarisator-azimuth
30°	− 27,5°	—	0,000 λ	0,000 λ	60,0°
35	− 22,5	0,000	0,000	0,000	61,3
40	− 17,5	0,005	0,008	0,011	67,0
45	− 12,5	0,015	0,012	0,013	73,2
47	− 10,5	0,026	0,019	0,023	74,3
50	− 7,5	0,029	0,031	0,030	80,2
55	− 2,5	(54°) 0,064	0,105	—	87,1
60	+ 2,5	—	0,072	0,074	− 84
61	3,5	0,070	0,063	0,067	− 83,8
65	7,5	0,034	0,032	0,036	− 79,2
68	10,5	0,017	0,023	0,031	− 72,4
70	12,5	0,012	0,019	0,019	− 69,3
80	22,5	—	0,006	0,000	− 61,9

1) Zur Beurtheilung, wie weit die Constanz der Werthe nach zwei verschiedenen Abzügen erreicht wurde, theile ich für XXI in (1) und (2) vergleichende Beobachtungen mit, die am 14. November 1893 und 10. Januar 1894 angestellt sind.

Tabelle IX.

O 1020. **Gewöhnliches Leichtflint** $\varphi = 58{,}35°$.

$n_{XIX} = 1{,}62269$
$n_{XXI} = 1{,}63231$ $\quad n_F - n_C = \delta = 0{,}01647.$

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisatorazimuth
20°	− 38,4°	0	—	+ 55,8°
30	− 28,4	0,005 λ	0,000 λ	55,8
35	− 23,4	0,009	0004	60,3
45	− 13,4	0,020	0027	70,9
50	− 8,4	0,045	0039	77,9
53,7	− 4,7	0,071	0068	82,2
55,7	− 2,7	0,124	—	86,1
56,7	− 1,7	0,188	—	86,9
60	+ 1,6	0,121	0,126	− 84,2
61	2,6	0,112	0,113	− 83,7
63	4,6	0,5 − 0,060	0,5 − 0,064	− 80.0
65	6,6	0,045	0,046	− 78,2
70	11,6	0,027	0,034	− 72,1

Tabelle X.

524. **Gewöhnliches Silicatflint** $\varphi = 58{,}5$.

$n_{XXI} = 1{,}6330$
$n_{XIX} = 1{,}6434$ $\quad \delta = n_F - n_C = 0{,}0171$

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisatorazimuth
20°	− 38,5°	0,003 λ	0	+ 50,4°
30	− 28,5	0,006	0,004 λ	55,8
40	− 18,5	0,015	0,011	66,0
45	− 13,5	0,017	0,013	71,8
50	− 8,5	0,023	—	79,7
53	− 5,5	0,056	0,056	86,8
56	− 2,5	0,165	—	− 81,9
61	+ 2,5	0,058	0,049	− 81,9
62	3,5	0,043	0,051	− 80,0
64	5,5	0,5 − 0,036	0,5 − 0,038	− 77,7
68	9,5	0,020	0,026	− 71,2
70	11,5	0,017	0,021	− 69,8

Tabelle XI.

604. **Schweres Silicatflint** $\bar{\varphi} = 59{,}10°$.

$n_{XIX} = 1{,}6860$ $\quad \delta = n_F - n_C = 0{,}02104.$
$n_{XXI} = 1{,}6990$

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX	Polarisatorazimuth
20°	− 39,2°	0,005 λ	0,004 λ	+ 45,8°
30	− 29,2	0,010	0,009	58,3
35	− 24,2	0,015	0,013	62,4
40	− 19,2	0,020	0,018	65,8
50,3	− 8,9	0,058	0,044	78,8
53,3	− 5,9	0,098	0,092	82,7
60	+ 0,8	0,155	0,164	− 83,7
61	1,8	0,130	0,134	− 82,5
63	3,8	0,099	0,101	− 79,4
65	5,8	0,072	0,078	− 77,1
68	8,8	0,5 − 0,049	0,5 − 0,048	—
70	10,8	0,037	0,037	− 72,0
72	12,8	0,030	0,030	− 66,8
73	13,8	0,024	0,028	− 67,6
75	15,8	0,023	0,026	− 62,6

Da die photographische Methode eine directe Wiedergabe der Beobachtungen im Bilde gestattet, so ist es vielleicht von Interesse, eine Reihe der Photogramme der Abhandlung beizufügen; dieses ist auf Tafel I geschehen. Die Anordnung des Spectra ist so getroffen, dass vertical untereinander liegende Theile dem Lichte gleicher Wellenlänge entsprechen, wie man deutlich aus der Lage der Cyanlinien ersehen kann; das blaue Ende des Spectrums liegt überall rechts.

Bild 16 stellt den Einfluss der Polirmittel auf Flintglas und Kalkspath (ordentliche Welle), beide von gleichem Brechungsvermögen, dar; aus der Wanderung der Streifen nach dem rothen Ende bei den zwei oberen Spectren folgt die Theil I p. 437 besprochene Beschleunigung der $\perp$-Componente beim Glase und aus dem Wandern der Streifen nach dem Violett bei Spectrum 6 und 7 folgt die erhöhte Verzögerung durch den Einfluss der Politur.

Bild 17 gibt den Einfluss verschieden dicker Collodionhäutchen zu erkennen (vgl. darüber Teil I p. 434 u. f.).

Bild 18 stellt die Spectralaufnahmen an dem gereinigten Glasspiegel 604 (Tab. XI) für eine grössere Zahl von Win-

keln dar. Das starke Wandern der Streifen in den drei unteren Spectren entspricht dem starken Steigen der Curve 1 in Fig. 20 Taf. I in der Nähe des Polarisationspunktes.

Bild 19 endlich gibt die Spectralaufnahmen bei einem Flint- und Crownglase von gleichem Index, aber verschieden starker Dispersion; man sieht in beiden Fällen die stärkere Verschiebung beim Flintglase.

5. Discussion der Beobachtungen. Die Gesetze.

Um die an verschiedenen Substanzen gefundenen Resultate zu vergleichen, benutzten Jamin[1]), Quincke[2]) und Kurz[3]) den zuerst von Cauchy (auf Grund einer keineswegs allgemein anerkannten und nicht einwurfsfreien Theorie) eingeführten *Ellipticitätscoefficienten*. Wernicke[4]) wählte eine rein empirische Formel, welche einen analogen Coefficienten enthält. Eine einigermaassen zufriedenstellende Bestimmung eines solchen Coefficienten erfordert ziemlich langwierige Rechnungen, da meist eine grössere Zahl von Beobachtungen zur Berechnung herangezogen werden müssen. Die mit Hülfe dieser Coefficienten berechneten Werthe für die Phasendifferenzen weichen aber selbst dann noch mehrfach nicht unbeträchtlich (bis 0,06 λ) von den beobachteten Werthen ab. Die Verwendung solcher Coefficienten scheint mir überdies kaum ein übersichtlicheres Vergleichsresultat, als die auf folgendem Wege gefundene rein empirische *Grösse des Ellipticitätsgebietes* zu gewähren.

Um mit einem Blicke die ausserordentlichen Unterschiede der an verschiedenen Gläsern erhaltenen Resultate zu erkennen, scheint mir vorläufig die *graphische Darstellung der Messungen* als ein recht zweckentsprechendes Mittel. Diese lenkt uns ungezwungen auf das Ellipticitätsgebiet, d. h. die Grösse des Winkelraumes, in welchem elliptische Polarisation zu beobachten ist. Dieses Gebiet ist durch zwei Winkel eingeschlossen, der eine ist kleiner als der Polarisationswinkel und gibt den Punkt an, bei dem die Phasendifferenz der $\perp$ zur Einfallsebene

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (III.) **29.** p. 286 u. f.
2) Quincke, Pogg. Ann. **128.** p. 355. 1866.
3) Kurz, Pogg. Ann. **108.** p. 588. 1859.
4) Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 457. 1887.

polarisirten Componente gegen die || zum ersten Male von 0 abweicht; der zweite bezeichnet die Stelle, wo die Phasendifferenz zum ersten Male $\lambda/2$ wird. Die Genauigkeit, mit der die Grenzwinkel des Gebietes zu bestimmen sind, hängt natürlich von der Empfindlichkeit der Messungen ab. Je grösser diese ist, desto weiter rücken die Grenzen vom Polarisationswinkel, um den herum sich das charakteristische Gebiet lagert, ab. Zu einem Vergleiche ist die genannte Grösse trotzdem zu benutzen, da alle Beobachtungen nahezu mit dem gleichen Fehler versehen sind. Mit dem oben erwähnten Ellipticitätscoefficienten steht die Grösse des Ellipticitätsgebietes in dem Zusammenhang, dass ein grosser Werth des Coefficienten nur bei Medien mit grossem Ellipticitätsgebiete auftritt.

Zur Bestätigung des Gesagten verweise ich auf Fig. 20 Taf. I, welche den Verlauf der Phasendifferenzen für die Gläser: 604 Brechungsindex $n_F = 1{,}6860$, *O* 1288, $n_F = 1{,}5796$ und *S* 169 $n_F = 1{,}5261$ sowie die theoretische Curve darstellt. Als Abscissen sind die Einfallswinkel, als Ordinaten die Werthe der Phasendifferenzen, in Wellenlängen ausgedrückt, aufgetragen. Die Lage der Polarisationswinkel ist durch × angedeutet, bei diesen ist die Phasendifferenz stets $= {}^1/_4\,\lambda$.

Ueberblicken wir das gesammte Beobachtungsmaterial, so fallen uns sofort die grossen Unterschiede der Erscheinung bei den verschiedenen Glassorten auf: die in den vier ersten Tabellen niedergelegten Zahlen zeigen einen nahezu gleichen Verlauf. Lässt auch die Constanz der Zahlen noch zu wünschen übrig, da die Reinheit der Spiegel vermuthlich noch keine vollkommene war, so kann man doch mit Sicherheit aus den Beobachtungen entnehmen, dass bei den schwach dispergirenden Crowngläsern nur *sehr kleine Werthe der elliptischen Polarisation* (Tausendtheile der Wellenlänge) und diese nur in unmittelbarer Nähe des Polarisationswinkels zu beobachten sind.

Natürlich würde man wenige Secunden vor dem Polarisationswinkel Phasendifferenzen, die wenig von 0,25 λ verschieden sind, beobachten, wenn die Lichtintensität Einstellungen zuliesse. Es kommt aber nicht darauf an, ob überhaupt so grosse Phasendifferenzen auftreten, sondern das Charakteristische des Unterschiedes der Erscheinung für verschiedene Gläser liegt darin, wie weit ein Winkel, bei dem Phasendifferenzen von der

Ordnung $^1/_{10}\,\lambda$ z. B. beobachtet werden, von dem Polarisationswinkel absteht. Aus den Curven der Fig. 20 Taf. I lässt sich ersehen, dass die Phasendifferenz bei dem Crownglase *O* 1288 erst 1° vor dem Polarisationswinkel, bei dem Flintglase schon 5° vor dem Winkel gleich $0{,}1\,\lambda$ geworden ist.

Die Aenderungen, welche ich bei der Gruppe A an polirten und nicht abgezogenen Flächen beobachtete, weichen nur in den Tausendtheilen der Wellenlänge von den abgezogenen ab; ich glaube daher annehmen zu können, dass die angegebenen Werthe nicht zu weit von den wahren, der Substanz eigenthümlichen, abweichen.

Ob die wiederholt auftretende Beschleunigung der zum grünen Lichte gehörenden Phasendifferenz vor dem Polarisationswinkel und die Verzögerung hinter dem Winkel nur auf secundären Einflüssen beruht, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Interessant ist das Glas 671, das für blaues Licht fast lineare Polarisation, für das grüne Beschleunigung vor und hinter dem Polarisationswinkel ergiebt. Das Glas würde also für Licht geringer Brechbarkeit zu den negativen, für Licht stärkerer Brechbarkeit zu den neutralen Substanzen im Jamin'schen Sinne[1]) zu zählen sein.

Auch das Glas *O* 1243 zeigt für das blaue Licht fast völlige Linearpolarisation.

Gehen wir zu den Crowngläsern (Gruppe B) mit stärkerer Dispersion, so beobachten wir weit *stärkere* Ellipticität. Infolgedessen sind auch die Polarisationsgebiete grösser, und zwar nehmen beide Grössen mit der Dispersion zu, wie Tabelle V und VI und noch deutlicher die graphische Darstellung Fig. 21[2]) zeigt.

Die letzte Gruppe C enthält die Flintgläser, bei denen in gleicher Weise gesetzmässig die Ellipticitätsgebiete mit der

---

1) Jamin unterschied positive, neutrale und negative Substanzen; erstere zeigen Verzögerung, letztere Beschleunigung der ⊥-Componente, während die neutralen das Licht unter allen Einfallswinkeln linear polarisiren.

2) In dieser und den folgenden Figuren sind nur die Anfangs- und Endtheile der Curven in grösserem verticalen Maassstabe aufgetragen. Die mittleren Theile sind im Anschluss an den Verlauf der Curven in Fig. 5 leicht zu übersehen.

Dispersion wachsen, wie aus den Tabellen VII bis XI und schneller aus Fig. 22 zu ersehen ist.

Bei Betrachtung der Curven ist der unsymmetrische Verlauf vor und hinter dem Polarisationswinkel zu beachten, der besonders in den mit zehnfacher Vergrösserung (in den Ordinaten) gezeichneten Fig. 21 und 22 auffällt. Es ist diese Unsymmetrie in der Thatsache begründet, dass der Polarisationswinkel das gesammte Reflexionsgebiet in zwei ungleiche Theile trennt. Bei den Gläsern, die ein auf 90° sich erstreckendes Ellipticitätsgebiet haben, müssen die Curven, da die Phasendifferenz sich hinter dem Polarisationswinkel in einem um 12 bis 15° kleineren Winkelgebiete als vor dem Winkel um 0,25 λ ändert, naturgemäss hinter dem Polarisationswinkel einen steileren Anstieg haben.

Die Fig. 21 gibt noch einen Vergleich der Ellipticität für zwei Crown- und Flintglaspaare, deren Brechungsindices für die Linie *F* nahezu gleich, während die Dispersionen verschieden sind; das grössere Ellipticitätsgebiet gehört in jedem Falle dem Glase mit der grösseren Dispersion.[1])

Von Interesse ist auch ein Vergleich der Resultate für Glas *O* 154 und *O* 1267, welcher in Fig. 23 graphisch dargestellt ist; das erstere Glas hat den kleineren Index und höhere Dispersion, das zweite grösseren Index und geringere Dispersion, die Ellipticitätscurven fallen in dem Anfangstheile genau, später nahezu, zusammen; in der graphischen Darstellung sind als Abscissen die Werthe ψ aufgetragen. Die für das blau-violette und grüne Licht gefundenen Ellipticitätswerthe zeigen nur geringe Abweichungen. Wenn diese hin und wieder grösser sind, so erklärt sich das aus Unsicherheiten in der Einstellung des XIX. Interferenzstreifens. Da die Platten für diese Spectralgegend eine geringere Empfindlichkeit besitzen, so sind die Interferenzstreifen XIX im allgemeinen nicht mit gleicher Schärfe wie XXI definirt, was sich auf einigen Platten so stark bemerklich machte, dass eine Einstellung nicht möglich war.

1) In der Figur sind die Flintglascurven gestrichelt. Das Paar II und *b* (*O* 1288 und *O* 527) wurde bestellt, als das vermuthete Gesetz der Abhängigkeit von der Dispersion an dem ersten Paare bewahrheitet war, um das Gesetz noch weiter zu bestätigen. Es genügte hierzu die Darstellung der Anfangstheile der Curven, weshalb die Beobachtungen nur in diesen Gegenden des Ellipticitätsgebietes ausgeführt sind.

Die Resultate der Beobachtungen an Glas lassen sich in folgende Gesetze zusammenfassen:

I. *Das Ellipticitätsgebiet des reflectirten Lichtes erstreckt sich bei sehr stark dispergirenden Flintgläsern über einen Winkelraum von 0^0 bis 90^0; mit abnehmender Dispersion wird das Gebiet enger, bis schliesslich bei den schwach dispergirenden Crowngläsern nur noch in unmittelbarer Nähe des Polarisationswinkels merkliche Ellipticität im reflectirten Lichte auftritt.*

II. *Bei Gläsern mit gleichem Brechungsindex und verschieden starker Dispersion hat das Glas mit höherer Dispersion das grössere Ellipticitätsgebiet.*

III. *Zwei Gläser, von denen das eine stärkere Dispersion bei kleinerem Brechungsindex, das andere geringere Dispersion bei höherem Index hat, können gleiche Ellipticitätsgebiete zeigen.*

An krystallinischen Substanzen habe ich mit der neuen Methode nur den Kalkspath untersucht und an einer frischen Spaltfläche folgende Werthe ermittelt.[1])

Tabelle XII.

Kalkspath (Spaltfläche).

1. Ordentliche Welle $\bar{\varphi} = 59^0$.

$n_{XIX} = 1{,}66793$, $n_{XXI} = 1{,}6761$, $\delta = 0{,}013$.

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX
60,5°	+ 1,5°	0,5 − 0,025	0,5 − —
62	3,5	0,5 − 0,012	0,5 − 0,020
64	5,5	0,5 − 0	0,5 − 0,003

2. Ausserordentliche Welle $\bar{\varphi} = 57{,}3^0$.

$n_{XIX} = 1{,}4908$, $n_{XXI} = 1{,}4947$, $\delta = 0{,}0061$.

Einfallswinkel	ψ	Phasendifferenz für XXI	Phasendifferenz für XIX
60°	+ 2,7	0,5 − 0,028	0,5 − 0,030
61	3,7	0,5 − 0,016	0,5 − 0,019
62	5,7	0,5 − 0,013	0,5 − —
64	7,7	0,5 − 0	0,5 − 0

1) Vgl. darüber Wied. Ann. 51. p. 439. 1894.

Vergleicht man diese Beobachtungen mit den am Glase gemachten, so fällt ohne weiteres ein grosser Unterschied auf. Die ordentliche Welle mit dem hohen Brechungsindex 1,6679 und der mittleren Dispersion 0,01347 hat ein nahezu gleiches Ellipticitätsgebiet wie die ausserordentliche Welle, bei der diese Grössen 1,4908 bez. 0,00610 sind und bei beiden ist der Verlauf ähnlich wie bei den Crowngläsern mit mittlerer Brechung. Daraus folgt, *dass das (Brechungs- und) Dispersionsvermögen nicht die einzigen Factoren sein können, welche die Erscheinung der elliptischen Polarisation regeln*, sondern, dass noch andere Ursachen hierbei mitspielen.

Gewisse mechanische Vorstellungen, die ich mir über das Zustandekommen des Phänomens gebildet habe, führten zu dem Schlusse, dass Vorgänge, welche mit der Absorption in Zusammenhang stehen, auch für unsere Erscheinung nicht ohne Einfluss sein können. Inwieweit die Absorption selbst von Einfluss ist, kann erst entschieden werden, wenn wir eine genauere Kenntniss der absorbirenden Wirkungen der Gläser haben. Mit der Erscheinung der Absorption ist aber, wie die Helmholtz'sche Theorie der Dispersion zeigt, noch ein anderer Factor eng verbunden, der als Beweglichkeit der Molecüle bezeichnet werden kann und seinen Ausdruck in den Helmholtz'schen Gleichungen durch die Glieder findet, welche die auf das körperliche Molecül wirkenden Kräfte der Elasticität des Mediums und der Wechselwirkung zwischen Aether und Molecül darstellen.[1])

Diese Beweglichkeit der Molecüle muss nach meinen mechanischen Vorstellungen auch für die Ellipticität von Einfluss sein und Erscheinungen, welche mit dieser Beweglichkeit in Zusammenhang stehen, müssen einen indirecten Zusammenhang auch mit unserem Phänomen ergeben.

Von diesem Gedanken geleitet, suchte ich die von Pulfrich aufgedeckten Gesetze, welche für den Einfluss der Temperatur auf die Aenderung des Brechungsindex und der Dispersion gelten, zum weiteren Eindringen in das Wesen der Erscheinung zu benutzen. Pulfrich[2]) kommt in seinen schönen Unter-

1) Helmholtz, Ges. Abh. **2.** p. 216. Gleichung 1a.
2) Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 609. 1893.

suchungen zu dem Resultate, dass die genannten Aenderungen bedingt sind:

1. Durch die mit zunehmender Temperatur wachsende Absorption besonders im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums.

2. Durch die mit steigender Temperatur abnehmende Dichte der Substanzen.

Ueberwiegt die erste Wirkung, so nehmen Index und Dispersion — namentlich im brechbareren Theile — zu, überwiegt die zweite Wirkung, so nimmt der Index ab und die Dispersion meist nnr wenig zu. Die Beträge der Aenderung sind der Differenz der Wirkungen proportional.

Da meine Beobachtungen theilweise an den gleichen Glassorten, theilweise an Gläsern vom gleichen Typus, wie sie Pulfrich benutzte, angestellt sind, so lässt sich ein Vergleich unserer Beobachtungen durchführen.

Ganz ausnahmslos finde ich nun für sämmtliche Gläser:

IV. *Alle Glassorten, bei denen die absorbirende Wirkung den Ausschlag für die Aenderung des Brechungsindex gibt, haben ein grosses Ellipticitätsgebiet. Alle Gläser, bei denen die Wirkung der Absorption dem Einflusse der Verkleinerung der Dichte das Gleichgewicht hält oder endlich letztere überwiegt, zeigen geringe elliptische Polarisation im reflectirten Lichte.*

Zur leichteren Uebersicht habe ich die von Pulfrich gefundenen Curven für die uns interessirenden Gläser in Fig. 22a eingezeichnet. Als Ordinaten sind die Aenderungen des Index mit der Temperatur in Einheiten der 5 Decimale, als Abscissen die Wellenlängen aufgetragen. In Fig. 22 [1]) sind die entsprechenden Curven für die Phasendifferenzen eingezeichnet. Es entsprechen sich die mit I, II, III, IV *a* [2]) und *b* bezeich-

1) Die punktirten Curven 1 und 2 Fig. 22a und 22 mussten ihrer Lage nach abgeschätzt werden, da Pulfrich an diesem Glase nicht beobachtet hat und ich bisher an dem Glase, für welches die Curve 2 Fig. 7 gilt, keine einwurfsfreien Beobachtungen anstellen konnte. Curve 2 entspricht einem 69 Proc. PbO enthaltenden Flinte (604) mit dem Index $n_F = 1{,}77$ und Curve 1 dem 82 Proc. PbO-haltigen Glase mit dem Index 1,99.

2) Die Curve *a* liegt in Fig. 22a zwischen den Curven III und IV, während sie in Fig. 22 unter IV liegt; dies entspricht unserer Darstellung völlig, denn das IV entsprechende Glas *O* 1288 ($n_F = 1{,}5796$, $n_F - n_c = 0{,}00995$)

neten Curven, die den gleichen Glassorten angehören. Die Reihenfolge ist in beiden Figuren die gleiche und entspricht dem im obigen Satze ausgesprochenen Gesetze.

Die in den Nr. I bis IV ausgesprochenen Gesetze erlauben zunächst nur in ungefähren Zügen ein Bild des Verlaufes der Ellipticität zu entwerfen. Sie geben uns den Einfluss von drei Hauptfactoren an, welche die Erscheinung regeln. Kennen wir Index und Dispersion und den Verlauf der Pulfrich'schen Curve für ein Glas, so können wir die Curve der Ellipticität in rohen Umrissen angeben; weiter geht allerdings unser Vermögen einstweilen nicht.

Pulfrich hat seine Untersuchungen auch auf Kalkspath, Quarz und Steinsalz ausgedehnt. Ist es gestattet, die an der isotropen Substanz Glas gefundenen Gesetze auch auf die krystallinischen Medien auszudehnen, bei denen übrigens die krystallinische Natur nicht ohne Bedeutung für die Erscheinung sein kann, so haben wir für den Quarz $n_F = 1{,}5589\ \delta = 0{,}00803$ und das Steinsalz ($n_F = 1{,}553\ \delta = 0{,}0127$) sehr kleine Werthe der Ellipticität zu erwarten, sowie es in der That beobachtet ist.[1])

Für den Kalkspath lässt sich dann nach Lage der Pulfrich'schen Curve für die ordentliche Welle K_0 (Fig. 22a) nur ein kleines Ellipticitätsgebiet trotz dem grossen Brechungsindex erwarten, während die Lage der Curve für den ausserordentlichen Strahl K_e dies mit dem der ordentlichen Welle nahezu identische Ellipticitätsgebiet weniger auffällig erscheinen lässt.

Das Phänomen der elliptischen Polarisation stellt sich somit als ein sehr verwickeltes Problem heraus, zu dessen experimenteller Lösung hier nur die ersten Schritte gethan werden konnten. Meist sind es nur erste Andeutungen für die Erklärung, auf die unsere Versuche geführt haben. Sie scheinen mir dem Phänomen ein erhöhtes Interesse zu ver-

---

hat eine stärkere Dispersion als das a entsprechende Glas O 527 ($n_F = 1{,}5798$, $n_F - n_c = 0{,}0113$).

1) Für Quarz, Schmidt, Wied. Ann. **29.** p. 459. 1886; für Steinsalz, Drude, Wied. Ann. **36.** p. 537. 1881.

leihen, indem sie uns Aussicht eröffnen, in die Mechanik der Lichtbewegung an der Grenze zweier optisch differenter Medien einzudringen und damit der Theorie die Mittel zu geben, das Problem der Reflexion und Brechung vollkommener als bisher zu behandeln.

Erst, wenn wir eine vollkommenere Kenntniss der Absorptionscoefficienten der Gläser haben und die Erscheinung der elliptischen Polarisation in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kennen, werden wir unserem Ziele näher kommen. Auch die Kenntniss der Ellipticität für das ultroviolette Licht dürfte hierbei von Interesse und Bedeutung sein. Ich bin damit beschäftigt, die Untersuchung nach diesen Richtungen fortzusetzen.

Zum Schluss sei noch der Hinweis gestattet, dass höchst wahrscheinlich in letzter Linie die chemische Zusammensetzung der Gläser nicht nur für den Verlauf der Brechung und Dispersion, sondern auch der elliptischen Polarisation verantwortlich gemacht werden muss. Ist es auch bisher noch nicht gelungen, einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den optischen Constanten und der einzelnen chemischen Componenten aufzufinden, so führt doch eine Reihe bemerkenswerther Thatsachen zu einer solchen Hypothese. Die bleioxydhaltigen Flintgläser erfahren mit zunehmenden PbO- und abnehmenden SiO_2-Gehalte eine Zunahme des Brechungsindex, der für 1 Proc. Zunahme an PbO 4—5 Einheiten der 3 Decimale des Index beträgt.

Ferner hat Pulfrich (Wied. Ann. 45. p. 645) für eine Reihe von Gläsern, besonders für das schwerste Glas $S\,57$ $n_D = 1{,}9625$, eine interessante Aenderung der Färbung gefunden. Die Färbung des Glases $S\,57$ mit 82 Proc. PbO- und 18 Proc. SiO_2-Gehalt ging vom hellgelb zum braunrothen, wenn das Glas bis nahe zum Schmelzpunkte erwärmt wurde, während eine stärkere Weissfärbung eintrat, wenn das Glas stark unter 0° abgekühlt wurde; die ursprüngliche Farbe stellte sich aber wieder her, wenn das Glas die Anfangstemperatur wieder erreichte. Ganz gleiche Farbenveränderungen zeigt nun das PbO-Pulver. Auch bei diesem lässt sich die Farbe von einem hellen Gelb bis zum intensivsten Braunroth durch Erhitzen umwandeln, und die anfängliche Farbe durch nachheriges Abkühlen wieder

erzielen. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass die Molecüle der PbO jene Erscheinung der Farbenänderung und die damit in engstem Zusammenhang stehende Zunahme des Brechungsindex der Dispersion und Absorption mit der Temperatur fast ausschliesslich bedingen. Da wir in den Gläsern Lösungen der chemischen Componenten und keine Verbindungen vor uns haben, weil die Substanzen in beliebigsten Gewichtsverhältnissen vereinigt werden, so müssen sich die Eigenschaften der Molecüle der Einzelbestandtheile in den Gläsern wiederfinden, wie dieses in der Farbenänderung und auch unter anderen in der Thatsache seinen Ausdruck findet, dass die specifische Wärme eines Glases sich aus dem der Bestandtheile ermitteln lässt.[1])

Halle a. S., Physikalisches Institut, Januar 1894.

1) Winkelmann, Wied. Ann. **49.** p. 419. 1893.

7. *Ueber die Spectra von Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth;* *von H. Kayser und C. Runge.*

(Mitgetheilt von den Hrn. Verf. nach den Abhandlungen der Berl. Akad. der Wissenschaften. 1893.)

Von den Elementen, welche die vierte und fünfte Columne des Mendelejeff'schen natürlichen Systems bilden, sind nur wenige geeignet, unseren Untersuchungen über den gesetzmässigen Bau der Spectren zu dienen. Theils sind sie in der genügenden Menge oder Reinheit überhaupt nicht zu beschaffen, wie Germanium und die seltenen Erden, theils geben sie im Bogen nur sehr wenige Linien, wie Kohle und Silicium, theils gar keine Linien, wie Stickstoff und Phosphor, theils besteht ihr Spectrum aus einer ausserordentlich grossen Anzahl schwächerer Linien, sodass es vorläufig aussichtslos erscheint, Gesetzmässigkeiten bei ihnen aufzusuchen; so verhalten sich z. B. Titan und Cer.

Wir haben uns daher zunächst darauf beschränkt, von der vierten Columne Zinn und Blei, von der fünften Arsen, Antimon und Wismuth zu untersuchen, deren Spectren im Kohlebogen eine mässige Anzahl von Linien und charakteristische Gruppen aufweisen. Die Methoden der Untersuchung sind ganz dieselben geblieben, die wir in den früheren Abschnitten beschrieben haben, d. h. es ist ein Rowland'sches Concavgitter mit 110000 Furchen und einem Krümmungsradius von 650 cm zur Erzeugung des Spectrums verwandt, das auf Eosinsilberplatten von Perutz, Chromoplatten von Gaedecke und für die kürzesten Wellen auf Monckhoven-Platten photographirt wurde. Die Wellenlängen beruhen wieder auf den auch von Rowland zu Grunde gelegten Normalen $D_1 = 5896{,}16$ und $D_2 = 5890{,}19$.

Aus ihnen hat Rowland im Bereich des Sonnenspectrums Normalen abgeleitet, die wir seiner Zeit angenommen haben, nachdem wir sie, so gut es mit unseren Gittern möglich war,

controllirt hatten. Für die kürzeren Wellen zwischen $\lambda = 300\,\mu\mu$ und $\lambda = 230\,\mu\mu$ hatten wir selbst Normalen im Eisenspectrum ermittelt; endlich haben wir bei Gelegenheit der Untersuchung des Kupferspectrums bis zur Wellenlänge $\lambda = 2104$ Å. E. nach der Coïncidenzmethode Normalen erhalten. Für die kürzesten Wellenlängen fehlt es indessen wegen der Unempfindlichkeit der Gelatinetrockenplatten häufig an genügenden Normalen in den Negativen; in solchen Fällen ist geradlinig extrapolirt worden. Aus diesem Grunde sind aber die kürzesten Wellenlängen weniger sicher, und wir geben bei ihnen durchweg eine grössere Fehlergrenze an; ein zweiter Grund dafür liegt in der merkwürdigen Undeutlichkeit der meisten Linien in diesem Gebiet, eine Folge der Absorption des Lichtes in der Gelatine.

Es seien zunächst wieder die Spectra in der von uns auch früher benutzten Form einzeln aufgeführt.

Die erste Columne gibt die gemessene Wellenlänge, die zweite das Reciproke davon, die Schwingungszahl, wenn man von der Dispersion der Luft absieht; die dritte enthält die Fehlergrenze der Messung, d. h. den äussersten Fehler, welchen wir für möglich halten, je nach Zahl und Uebereinstimmung der einzelnen Messungen, aus denen das Mittel genommen ist, aber auch je nach dem Aussehen, der Schärfe oder Verbreiterung der einzelnen Linie. Die vierte Columne gibt die ungefähre Intensität der Linie, wobei 1 die stärkste, 6 die schwächste Linie bedeutet, und einzelne Bemerkungen über das Aussehen der Linie, Zusammenfallen mit anderen Linien etc., dabei bedeutet „nach Roth", oder „nach Violett": nach der Seite der längeren oder nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin. Die fünfte Columne endlich gibt die besten bisherigen Messungen der betreffenden Linie an.

1. Zinn.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
5631,91	1775597	0,03	2	5630,0 Thalén
4524,92	2209984	0,03	2	4524,0 „
3801,16	2630776	0,05	3 umgekehrt	3800,3 H. u. A.
3655,88	2735320	0,03	4 3655,99(5)Cu	3655,5 „ „ „
3330,71	3002363	0,05	3 „	3330,0 „ „ „ 3326,0 L. u. D.
3262,44	3065190	0,03	2 „ 3262,47(3)Pb	3261,6 „ „ „ 3269,0 „ „ „

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
3218,78	3106767	0,03	4	3218,0 H. u. A
3175,12	3149487	0,03	2 umgekehrt	3174,3 „ „ „ 3175,0 L. u. D.
3141,92	3182767	0,03	4	3140,6 „ „ „ 3141,7 „ „ „
3034,21	3295751	0,03	1 „	3033,1 „ „ „ 3033,0 „ „ „
3032,88	3297196	0,03	4 „ 3032,96 (4) As	Neu
3009,24	3323098	0,05	1 „	3007,9 „ „ „ 3008,5 „ „ „
2922,48	3421751	0,15	5 unscharf nach Roth	Neu
2913,67	3432097	0,03	3 umgkehrt 2913,67 (4) Au	2911,9 „ „ „ 2913,1 „ „ „
2863,41	3492340	0,03	1 „	2862,1 „ „ „ 2862,8 „ „ „
2850,72	3507886	0,03	3 „	2849,3 „ „ „
2840,06	3521052	0,03	1 „	2838,9 „ „ „ 2839,5 „ „ „
2813,66	3554089	0,05	4 „	2812,5 „ „ „ 2813,5 „ „ „
2812,70	3555303	0,05	4	2811,5 „ „ „ 2812,5 „ „ „
2788,09	3586685	0,10	3 unscharf nach Roth	2787,3 „ „ „ 2787,5 „ „ „
2785,14	3590484	0,03	4 umgekehrt 2785,22 (2) Ba	2784,0 „ „ „ 2784,7 „ „ „
2779,92	3597226	0,03	3 „ 2779,94 (1) Mg	2778,8 „ „ „ 2779,5 „ „ „
2706,61	3694659	0,03	1 „	2705,8 „ „ „
2661,35	3757491	0,03	3 „	2660,2 „ „ „ 2660,7 „ „ „
2637,05	3792116	0,03	4 unscharf	2636,5 „ „ „
2594,49	3854322	0,03	3 umgekehrt	2593,6 „ „ „ 2593,5 „ „ „
2571,67	3888524	0,03	2 „	2570,5 „ „ „ 2571,0 „ „ „
2558,12	3909121	0,20	3 unscharf nach Violett 2558,03 (2) Zn	2557,7 „ „ „ 2557,5 „ „ „
2546,63	3926758	0,03	2 umgekehrt	2545,6 „ „ „ 2546,1 „ „ „
2531,35	3950461	0,10	3 unscharf nach Roth	2530,8 „ „ „ 2530,7 „ „ „
2526,13	3958624	0,10	6 „ „ „	Neu
2524,05	3961887	0,05	4 umgekehrt 2524,19 (1) Si	2523,4 „ „ „ 2523,5 „ „ „
2499,30	4001120	0,20	6 unscharf nach Roth	2499,3 (?) „ „
2495,80	4006731	0,03	2 umgekehrt	2495,0 „ „ „ 2495,5 „ „ „
2491,91	4012986	0,20	5 unscharf nach Roth	2488,0 „ „ „ 2493,5 „ „ „
2483,50	4026575	0,03	2 umgekehrt	2482,9 „ „ „ 2483,1 „ „ „
2455,30	4072822	0,03	4	2455,5 „ „ „
2433,53	4109257	0,03	5	2433,3 „ „ „
2429,58	4115938	0,03	1 „	2429,3 „ „ „ 2429,5 „ „ „
2421,78	4129194	0,03	1 „	2421,8 „ „ „ 2421,5 „ „ „
2408,27	4152359	0,03	3 „	2408,0 „ „ „ 2407,9 „ „ „
2386,96	4189394	0,50	5 sehr unscharf	Neu
2380,82	4200234	0,05	4 umgekehrt	2381,1 „ „ „
2364,89	4228526	0,20	5 s. unscharf 2364,91 (1) Fe	2364,7 „ „ „
2358,05	4240792	0,05	4	2357,7 „ „ „
2354,94	4246393	0,03	1 umgekehrt	2355,0 „ „ „ 2354,5 „ „ „
2334,89	4282857	0,03	2 „	2335,3 „ „ „ 2334,3 „ „ „
2317,32	4315329	0,03	1 „	2317,9 „ „ „ 2317,0 „ „ „
2286,79	4372942	0,03	3 „	2288,1 „ „ „ 2286,9 „ „ „
2282,40	4381353	0,03	4	2282,5 „ „ „
2269,03	4407170	0,05	1 „	2270,0 „ „ „ 2275,4 (?) „ „
2267,30	4410533	0,05	3 „	2268,6 „ „ „
2251,29	4441898	0,10	3 „	2251,0 „ „ „
2246,15	4452063	0,10	1 „	2247,0 „ „ „ 2245,8 „ „ „
2231,80	4480688	0,10	3 „	2233,2 „ „ „ 2231,3 „ „ „
2209,78	4525338	0,10	1 „	2210,1 „ „ „ 2210,7 „ „ „

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
2199,46	4546571	0,10	1 umgekehrt	2199,2 H. u A. 2198,7 L. u. D.
2194,63	4556577	0,10	2 „	2195,0 „ „ „ 2194,1 „ „ „
2171,5	460511	0,20	3 „	Neu
2151,2	464857	0,20	3 „ (?)	2151,2 „ „ „
2148,7	465398	0,20	2 „ (?)	Neu
2141,1	467050	0,20	1 „	Neu
2121,5	471365	0,20	3 „	2119,2(?) „ „
2113,9	473059	0,30	3 „	2113,6 „ „ „
2100,9	475986	0,50	3 „	Neu
2096,4	477008	0,30	1 „	Neu
2091,7	478080	0,50	3 „	Neu
2080,2	480723	0,50	3	2079,3 „ „ „
2073,0	482393	0,50	2 „ (?)	Neu
2068,7	483395	0,50	3	2066,1? H. u. A.
2063,8	484543	0,50	3	Neu
2058,3	485838	0,50	3	Neu
2053,8	486902	0,50	3	Neu

Unsere Aufnahmen des Zinnspectrums reichen nach langen Wellenlängen bis $\lambda = 603\,\mu\mu$; aber im ganzen sichtbaren Theil des Spectrums liegen nur zwei Linien. Liveing und Dewar, die im sichtbaren Theil mit dem Auge beobachtet haben, geben sogar an, hier keine einzige Linie gefunden zu haben. Dies ist wieder ein auffallendes Beispiel für die grosse Verschiedenheit des Funken- und Bogenspectrums, namentlich im sichtbaren Theil, auf welche wir schon mehrfach hingewiesen haben: Thalén führt vier Linien mit der Intensität 1 auf: 6452, 5798, 5588, 5562, dazwischen eine mit der Intensität 2: 5630. Von jenen vier stärksten Linien ist im Bogenspectrum keine Spur vorhanden, es sind reine Funkenlinien — deren Existenz übrigens wohl constatirt ist, da auch Huggins und Kirchhoff sie führen — während die schwächere Linie von Thalén sich bei uns mit der gleichen Intensität vorfindet. Auch in dem ultravioletten Funkenspectrum von Hartley und Adeney sind zahlreiche Linien, darunter mehrere von der Intensität 1, die sich bei uns nicht finden; erst etwa von der Wellenlänge 260 $\mu\mu$ an wird das Bogenspectrum linienreicher und ähnlich dem Funkenspectrum. Andererseits fehlen einige unserer Bogenlinien bei Hartley und Adeney, während Liveing und Dewar sie im Bogenspectrum auch fanden. Die letztgenannten Beobachter führen als Zinnlinien noch an:

2986,4, 2761,5, 2392,5, welche wir nicht gefunden haben und demnach nicht für Zinnlinien halten können.

2. Blei.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Beobachtungen
6002,08	1666089	0,10	5 unscharf nach Roth	6001,5 Thalén
5201,65	1922467	0,05	4 „ „ „	5201,0 Thalén
5005,62	1997755	0,05	3 „ „ „	5005,634 Rowland
4340,65	2303802	0,05	5	Neu
4168,21	2399111	0,03	4 umgekehrt	4167,5 Thalén
4062,30	2461660	0,03	4 „	4061,5 H. u. A.
4057,97	2464286	0,03	1 „	4057,6 „ „ „
4019,77	2487705	0,05	4 „	4020,5 „ „ „ 4010,0 L. u. D.
3740,10	2673725	0,03	2 „	3738,9 „ „ „ 3739,3 „ „ „
3683,60	2714736	0,03	1 „	3683,622 Rowland
3671,65	2723571	0,03	4 „	3671,0 H. u. A. 3670,7 „ „ „
3639,71	2747472	0,03	1 „	3639,728 Rowland
3572,88	2798863	0,03	2 „	3572,6 H. u. A. 3572,0 „ „ „
3262,47	3065190	0,05	3 coinc. n. m. Sn 3262,44 (2) u. Ba 3262,57 (4)	3260,0 „ „ „
3240,31	3086124	0,05	3	3238,6 „ „ „
3220,68	3104934	0,05	3	3219,9 „ „ „ 3219,6 „ „ „
3150,9	3173696	2,00	4 sehr unscharf	Neu
3119,09	3206063	0,10	5	3118,5 „ „ „
2980,29	3355378	0,10	5 unscharf	2981,0 „ „ „
2926,84	3416654	0,10	5 „ nach Roth	Neu
2873,40	3480198	0,03	3 umgekehrt	2872,2 „ „ „ 2872,0 „ „ „
2833,17	3529615	0,03	1 „	2832,2 „ „ „ 2832,9 „ „ „
2823,28	3541980	0,03	3 „	2822,1 „ „ „ 2822,5 „ „ „
2802,09	3568765	0,03	2 „	2801,1 „ „ „ 2801,1 „ „ „
2712,62	3686473	0,10	5 unsch. n. Roth 2712,60 (2) Zn 2712,65 (3) Cd	Neu
2697,72	3706834	0,10	3 umgekehrt, s. unscharf	2697,2 „ „ „ 2697,0 „ „ „
2663,26	3754797	0,03	3 umgekehrt	2662,5 „ „ „ 2662,7 „ „ „
2657,16	3763417	0,03	5	Neu
2650,77	3772489	1,00	2 sehr unscharf	2650,0 „ „ „ 2650,5 „ „ „
2628,36	3804654	0,03	5 umgekehrt 2628,39 (1) Fe	2627,4 „ „ „ 2627,8 „ „ „
2614,26	3825174	0,03	2 umgekehrt	2613,4 „ „ „ 2613,7 „ „ „
2613,74	3825935	0,03	4 „	Neu
2577,35	3879954	0,05	3 „	2576,4 „ „ „ 2575,7 „ „ „
2476,48	4037989	0,03	3 „	2475,7 „ „ „ 2476,5 „ „ „
2446,28	4087834	0,03	3 „	2445,7 „ „ „ 2446,1 „ „ „
2443,92	4091787	0,03	3 „ 2444,00 (6) Tl	2443,6 „ „ „ 2443,7 „ „ „
2428,71	4117412	0,05	3	2427,8 „ „ „ 2428,5 „ „ „
2411,80	4146281	0,03	3 „	2411,2 „ „ „ 2411,5 „ „ „
2402,04	4163128	0,03	3 „	2402,1 „ „ „ 2401,8 „ „ „
2399,69	4167205	0,03	4 „ 2399,64 (4) Hg	2399,4 „ „ „
2393,89	4177301	0,03	2 „	2393,7 „ „ „ 2393,7 „ „ „
2388,89	4186044	0,05	4 „	2389,0 „ „ „ 2388,8 „ „ „

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Beobachtungen
2332,54	4287172	0,03	3 umgekehrt	2333,3 H. u. A. 2332,0 L. u. D.
2257,53	4429620	0,15	6	Neu
2254,02	4436518	0,05	4 „	Neu
2247,00	4450378	0,05	1 „	2247,9 „ „ „
2237,52	4469234	0,05	2 „	2238,2 „ „ „
2203,57	4538090	0,05	4 [1])	2204,3 „ „ „
2187,99	4570405	0,10	5	Neu
2175,88	4595842	0,10	3 „ 2175,99 (1) Sb	Neu
2170,07	4608146	0,10	1 „	2170,0 „ „ „
2115,1	4727909	0,10	2 „	Neu
2112,0	4734848	0,10	3	Neu
2088,5	4788125	0,10	2 „	Neu

Auch beim Blei findet sich ein erheblicher Unterschied zwischen dem Funken- und Bogenspectrum, indem die stärksten Linien, welche Huggins, Thalén und Kirchhoff beobachtet haben, fehlen. Im Ultraviolett ist die Differenz geringer. Unsere Aufnahmen reichen nach Roth hin bis zu 629 $\mu\mu$. Liveing und Dewar geben als Linien des Bogenspectrums noch an: 3801,0, 2973,5, 2967,0, 2850,5, 2721,0, 2706,1, von welchen wir keine Spur gesehen haben; die erste, vierte und letzte sind vielleicht Zinnlinien, die dritte eine Quecksilberlinie. Rowland [2]) hat im Bogen vier Bleilinien bestimmt: 5005,634, die bekannte Linie, welche Huggins wegen ihrer Nähe bei der Hauptnebellinie zu deren Messung verwandte, 4905,634, 3683,622, 3639,728. Von der zweiten dieser Linien haben wir nichts finden können; sollte etwa ein Druckfehler vorliegen?

3. Arsen.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
3119,69	3205447	0,03	4	3119,2 H. u. A.
3075,44	3251567	0,03	5	3075,0 „ „ „
3032,96	3297109	0,03	4 3032,88 (4) Sn	3032,2 „ „ „
2991,11	3343240	0,03	5	2990,2 „ „ „
2898,83	3449668	0,03	4 umgekehrt	2898,2 „ „ „
2860,54	3495843	0,03	3 „	2859,7 „ „ „

1) Wir sind nicht ganz sicher, ob dies eine Bleilinie ist.

2) Rowland, Astronomy and Astrophysics **12**. p. 321. 1893.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
2780,30	3596734	0,03	2 umgekehrt	2779,5 H. u. A.
2745,09	3642868	0,03	3 „	2744,1 „ „ „
2492,98	4011264	0,03	6	2491,9 „ „ „
2456,61	4070650	0,03	4 „	2456,2 „ „ „
2437,30	4102901	0,03	6	2436,9 „ „ „
2381,28	4199422	0,03	4 „	2381,0 „ „ „
2370,85	4217897	0,03	4 „	2370,8 „ „ „
2369,75	4219854	0,03	4 „	3369,7 „ „ „
2363,12	4231694	0,03	5	2362,8 „ „ „
2349,92	4255464	0,03	1 „	2350,1 „ „ „
2288,19	4370266	0,03	1 „	2288,9 „ „ „
2271,46	4402455	0,05	4	2272,3 „ „ „
2266,79	4411525	0,05	4	2267,5 „ „ „
2228,77	4486780	0,05	5	2230,0 „ „ „
2206,08	4532927	0,10	5	2207,0 „ „ „
2205,28	4534572	0,10	5	Neu
2183,07	4580705	0,10	6	2182,5 „ „ „
2176,37	4594807	0,10	6	2176,8 „ „ „
2165,64	4617573	0,10	4	2165,4 „ „ „
2144,21	4663722	0,10	4	2144,5 „ „ „
2133,92	4686211	0,10	5	2135,2 „ „ „
2113,14	4732294	0,10	5	2112,2 „ „ „
2089,71	4785353	0,10		
2089,02	4786934	0,10		
2069,96	4831011	0,10		
2067,26	4837321	0,10		
2065,52	4841396	0,10		
2010,23	4974555	0,20		
2009,31	4976833	0,20		

Vom Arsen ist das Bogenspectrum bisher noch nie beobachtet worden. Wir haben es von 600 $\mu\mu$ an photographirt, aber im ganzen sichtbaren Spectrum nicht eine einzige Linie gefunden. Dagegen besitzt es zwischen 300 $\mu\mu$ und 200 $\mu\mu$ eine ganze Anzahl zwar nicht sehr starker, aber sehr leicht erscheinender Linien, sodass dieselben als Verunreinigung ausserordentlich häufig auftreten. Namentlich gilt dies von den beiden stärksten Linien 2349 und 2288, die fast in keiner Aufnahme des Kohlebogens fehlen. Dadurch haben wir uns früher bei den Aufnahmen des Kupferspectrums täuschen lassen und die Linien 2288,19 und 2009,31 als Kupferlinien aufgeführt, während sie zu Arsen gehören. Wir bitten demnach, sie in unserer Liste des Kupferspectrums zu streichen.

Auch das Arsenspectrum liefert wieder einen eclatanten Beweis für die Verschiedenheit des Funken- und Bogenspectrums.

4. Antimon.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze		Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
5730,52	1745042	0,20	5	unscharf nach Roth[1])	Neu
5707,63	1752041	0,20	6	„	Neu
5660,98	1766479	0,20	6	„	Neu
5632,22	1775499	0,20	4	„ nach Roth	Neu
5568,25	1795896	0,20	6	„	5567,0 Thalén
5556,39	1799730	0,20	5	„	Neu
5490,60	1821295	0,30	5	„ nach Roth	Neu
4033,70	2479113	0,03	4		4032,0 L. u. D.
3722,92	2686063	0,03	4		3722,4 H. u. A.
3637,94	2748808	0,03	4		3637,5 „ „ „ 3637,0 L. u. D.
3383,24	2955747	0,03	5		3382,0 „ „ „
3267,60	3060350	0,03	3	umgekehrt	3267,6 „ „ „ 3265,0 „ „ „
3232,61	3093475	0,03	3	„	3231,6 „ „ „ 3230,8 „ „ „
3029,91	3300428	0,03	3	„	3029,0 „ „ „ 3028,0 „ „ „
2878,01	3474623	0,03	1	„	2877,1 „ „ „ 2876,5 „ „ „
2851,20	3507295	0,03	5		2849,9 ? „ „
2770,04	3610056	0,03	2	„	2768,9 „ „ „
2727,32	3666604	0,03	4		2726,1 „ „ „
2719,00	3677823	0,03	4	„	2717,9 „ „ „
2692,35	3714227	0,03	4	„	2691,3 „ „ „
2682,86	3727366	0,03	4	„	2681,7 „ „ „
2670,73	3744295	0,03	3	„ 2670,67 (3) Zn	2668,9 „ „ „
2652,70	3769744	0,03	4	„	2651,7 „ „ „
2614,74	3824472	0,03	5		2613,7 „ „ „
2612,40	3827897	0,03	4	„	2611,3 „ „ „
2598,16	3848878	0,03	1	„	2597,2 „ „ „ 2597,5 „ „ „
2574,14	3884792	0,03	5		2572,7 „ „ „
2554,72	3914323	0,03	5		2553,3 „ „ „
2528,60	3954758	0,03	1	umgekehrt, coincidirt mit Si 2528,58 (1)	2527,6 „ „ „ 2528,0 „ „ „
2514,64	3976713	0,03	6		2514,5 „ „ „
2510,60	3983112	0,03	6	2510,56 (4) Au	2509,5 „ „ „
2481,81	4029318	0,03	6		2480,4 „ „ „
2480,50	4031445	0,03	5		2479,4 „ „ „
2474,63	4041024	0,03	5		2473,4 „ „ „
2445,59	4088963	0,03	4	umgekehrt	2444,8 „ „ „
2426,44	4121264	0,03	4	„	2425,7 „ „ „ 2426,0 „ „ „
2422,21	4128461	0,03	4		2421,5 „ „ „
2395,31	4174825	0,03	5		2395,3 „ „ „
2383,71	4195141	0,03	4	„	2383,2 „ „ „ 2383,3 „ „ „

1) Ueber die Zugehörigkeit der sehr schwachen Linien zwischen 5730 und 5490 zu Antimon sind wir nicht ganz sicher.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Messungen
2373,78	4212690	0,05	3 umgekehrt 2373,82(1)Fe	2374,3 H. u. A.
2360,60	4236211	0,03	5	2361,3 „ „ „
2352,31	4251140	0,03	5	2353,0 „ „ „
2329,19	4293338	0,03	5	2329,7 „ „ „
2311,60	4326008	0,03	1 umgekehrt	2311,8 „ „ „ 2313,0 L. u. D.
2306,56	4335461	0,03	2 „	2306,8 „ „ „ 2310,0 „ „ „
2293,54	4360072	0,10	4	2294,0 „ „ „
2289,09	4368548	0,10	4	2288,8 „ „ „
2262,55	4419792	0,20	3	2263,5 „ „ „
2225,06	4494261	0,10	4	2226,3 „ „ „
2222,10	4500248	0,10	4	2223,5 „ „ „
2220,85	4502780	0,10	5	2221,5 „ „ „
2212,54	4519692	0,10	6	2211,3 „ „ „
2208,65	4527653	0,10	4	2209,0 „ „ „
2207,86	4529273	0,10	5	Neu
2203,83	4537555	0,10	5	2203,8 „ „ „
2203,13	4538997	0,10	5	2202,2 „ „ „
2201,46	4542440	0,10	4	2200,3 „ „ „
2179,33	4588566	0,10	3 umgekehrt 2179,41(4)Cu	2179,0 „ „ „
2175,99	4595609	0,10	1 „ 2175,88(3)Pb	2175,8 „ „ „
2159,32	4631088	0,20	4	2159,4 „ „ „
2159,02	4631731	0,20	4	
2145,10	4661787	0,20	4	2144,4 „ „ „
2141,76	4669057	0,20	4	2142,0 „ „ „
2139,89	4673137	0,20	4	2139,3 „ „ „
2137,21	4678997	0,20	4	2135,7 „ „ „
2127,55	4700242	0,20	4	2126,1 „ „ „
2117,28	4723041	0,30	4	2118,0 „ „ „
2098,47	4765377	0,30	3	2096,4 „ „ „
2079,55	4808733	0,30	4	2075,3 „ „ „
2068.54	4834328	0,30	1 umgekehrt 2068,7 (3)Sn	2064,8 „ „ „

Unsere Antimonaufnahmen beginnen bei $\lambda = 643\,\mu\mu$, aber im ganzen sichtbaren Spectrum finden sich nur schwache und unscharfe Linien, die im Funkenspectrum nicht beobachtet sind, während umgekehrt die Linien des Funkens im Bogen fehlen. Liveing und Dewar haben nur wenige, und nur die allerstärksten Linien des Bogenspectrums gemessen; um so mehr müssen wir die von ihnen gegebene Linie $\lambda = 3228{,}0$, von der wir nichts gefunden haben, für eine Verunreinigung halten; auch Hartley und Adeney führen diese Linie nicht.

5. Wismuth.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Beobachtungen
5742,74	1741329	0,20	4 unscharf nach Roth	Neu
5552,44	1801010	0,20	2 „ „ „	5553,0 Thalén
5298,52	1887319	0,20	5 „ „ „	Neu
4733,91	2112419	0,20	4 „ „ „	Neu
4722,72	2117424	0,03	1 umgekehrt	4722,0 Thalén
4692,45	2131082	0,03	6	4691,5 „
4615,71	2166514	0,03	6	Neu
4615,27	2166720	0,03	6	Neu
4493,16	2225605	0,03	5	Neu
4492,79	2225788	0,03	5	Neu
4308,70	2320886	0,03	4	Neu
4308,34	2321080	0,03	4 4308,49 (5) Sr	Neu
4254,33	2350546	0,03	6 unscharf	Neu
4122,01	2426001	0,03	3	4119,0? Thalén
4121,69	2426189	0,03	3	
3888,34	2571792	0,03	6	Neu
3888,05	2571983	0,03	6	Neu
3596,26	2780667	0,03	4 umgekehrt	3595,7 H. u. A. 3595,3 L. u. D.
3511,00	2848191	0,03	4 „	3510,5 „ „ „ 3510,4 „ „ „
3405,39	2936521	0,05	5 „	Neu
3397,31	2943505	0,03	4 „	3396,7 „ „ „ 3396,2 „ „ „
3076,73	3250203	0,03	5	3075,7 „ „ „
3067,81	3259654	0,03	1 „	3067,1 „ „ „ 3066,0 „ „ „
3034,99	3294904	0,05	4 unscharf nach Roth 3034,94 (4) K	3034,5 „ „ „
3024,75	3306058	0,03	2 umgekehrt 3024,67 (5) Au	3023,8 „ „ „ 3023,5 „ „ „
2993,46	3340616	0,03	2 umgekehrt	
2989,15	3345433	0,03	2 „	2992,2 „ „ „
2944,38	3396301	0,10	6 unscharf	2988,1 „ „ „
2938,41	3403201	0,03	1 umgekehrt 2938,42 (3) Ag	2942,4 „ „ „ 2937,5 „ „ „ 2937,4 „ „ „
2898,08	3450560	0,03	1 umgekehrt	2897,2 „ „ „ 2897,0 „ „ „
2892,98	3456643	0,10	6 unscharf	Neu
2883,88	3467551	0,10	6 „	Neu
2863,86	3491791	0,05	4	2862,5 „ „ „ 2862,0 „ „ „
2809,74	3559048	0,03	2 umgekehrt	2808,4 „ „ „ 2810,0 „ „ „
2798,75	3573024	0,03	4	2798,0 „ „ „ 2799,0 „ „ „
2780,57	3596385	0,03	2 „	2779,3 „ „ „ 2780,0 „ „ „
2730,61	3662185	0,03	3 „	2729,3 „ „ „ 2730,0 „ „ „
2696,84	3708043	0,03	3 „	2695,6 „ „ „
2627,99	3805190	0,03	2 „	2627,0 „ „ „
2600,73	3845074	0,03	6	Neu
2594,14	3854842	0,05	6	Neu
2582,17	3872712	0,03	5	2581,5 „ „ „
2532,65	39484	0,50	4 sehr unscharf	2531,9 „ „ „
2524,58	3961055	0,03	2 umgekehrt	2523,5 „ „ „ 2524,0 „ „ „
2515,72	3975005	0,03	3 „	2514,3 „ „ „ 2515,4 „ „ „
2499,58	4000672	0,03	5	2499,1 „ „ „

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Fehlergrenze	Intensität und Bemerkungen	Frühere Beobachtungen
2489,5	40169	2,00	3 sehr breit und unscharf	2489,1 H. u. A.
2448,15	4084717	0,03	4	2447,2 „ „ „ 2448,0 L. u. D.
2433,5	41093	2,00	4 „ „ „ „	2435,5 „ „ „
2430,51	4114363	0,05	5 unscharf	2429,3? „ „ 2431,0? „ „
2409,7	41499	2,00	5 sehr breit und unscharf	Neu
2400,98	4164966	0,03	2 umgekehrt	2400,7 „ „ „ 2400,8 „ „ „
2369,22	4220798	0,03	6	2368,0 „ „ „
2360,0	42373	1,00	6 sehr breit und unscharf	Neu
2354,57	4247060	0,05	5 unscharf	Neu
2346,0	42626	0,50	5 sehr unscharf	2347,0 „ „ „
2333,87	4284729	0,05	5	2331,8 „ „ „
2328,27	4295035	0,05	5 unscharf nach Roth	2327,0 „ „ „
2309,4	43301	1,00	4 sehr breit und unscharf	Neu
2281,39	4383293	0,10	5 unscharf	2281,0 „ „ „
2276,64	4392438	0,03	2 umgekehrt	2276,9 „ „ „ 2277,0 „ „ „
2230,70	4482898	0,05	1 „	2231,4 „ „ „
2228,31	4487706	0,05	2 „	2229,1 „ „ „
2224,27	4495857	0,05	5	Neu
2214,21	4516283	0,05	4	2214,8 „ „ „
2203,2	45389	1,00	3 sehr unscharf	2203,3 „ „ „
2189,70	4566836	0,05	2 umgekehrt	2190,4 „ „ „
2176,70	4594110	0,20	3 „	2176,6 „ „ „
2164,16	4620730	0,20	4 „	
2157,03	4636004	0,05	1 „	
2153,60	4643388	0,20	4 „	
2152,98	4644725	0,05	2 „	
2134,38	4685201	0,10	1 „	
2133,72	4686651	0,10	2 „	2133,8 „ „ „
2110,35	4738550	0,10	1 „	2109,8 „ „ „
2061,77	4850202	0,10	1 „	2058,2 „ „ „

Von dem Wismuthspectrum im Bogenlicht ist ähnliches zu sagen, wie vom Antimonspectrum. Wir haben von $\lambda = 618\,\mu\mu$ an photographirt. Man findet im sichtbaren Theil namentlich eine Reihe einseitig verbreiteter Linien. Dann aber kommen hier fünf sehr enge Paare, deren Schwingungszahlen die gleiche Differenz aufweisen. Von den starken Linien des sichtbaren Funkenspectrums findet sich im Bogen keine Spur. Im Ultraviolett, zwischen $250\,\mu\mu$ und $230\,\mu\mu$, liegt eine ganze Anzahl unscharfer und zum Theil ausserordentlich breiter schwacher Linien. — Das Bogenspectrum des Wismuths ist schon von Liveing und Dewar beobachtet, aber sie haben auch hier nur die stärksten Linien gemessen. An einzelnen Stellen scheinen beim Messen der Platten Versehen vorgekommen zu sein; so geben sie statt 2993 und 2989 : 3000 und 2996. Die

sehr starke Linie 2627 fehlt, dafür findet sich 2593. Etwa an dieser Stelle haben wir zwar eine ganz schwache Linie gefunden, es scheint aber recht unwahrscheinlich, dass diese von Liveing und Dewar gesehen sei, jene starke Linie 2627 nicht; ein Versehen in der Messung oder Berechnung scheint uns wahrscheinlicher.

In den hier untersuchten Spectren haben wir keine solchen Gesetzmässigkeiten entdeckt, wie sie sich bei den Elementen der ersten drei Mendelejeff'schen Gruppen finden.[1]) Es weist zwar ein jedes der Spectren auch die Eigenthümlichkeit auf, dass eine grössere Gruppe von Linien sich mehrmals wiederholt in der Art, dass man die Schwingungszahlen der einen Liniengruppe aus denen der anderen findet, indem man eine Constante hinzufügt. Aber die Linien ordnen sich nicht in Serien, wie die der früher untersuchten Spectren. Auch gibt das Aussehen der Linien keinen Anhalt, wie sie etwa einander entsprechen. Wir müssen uns damit begnügen, auf die Beziehungen zwischen den Schwingungszahlen aufmerksam zu machen und darauf hinzuweisen, dass diese Beziehungen bei

---

1) Ausser in den von uns veröffentlichten Spectren der Elemente der ersten drei Gruppen des Mendelejeff'schen Systems haben wir bisher nur noch im Spectrum des Mangans zwei Serien von Triplets gefunden, die der ersten und zweiten Nebenserie der anderen Elemente analog sind. Das erste Triplet der ersten Nebenserie besteht aus mehrfachen Linien, die Anordnung ist aber noch verwickelter, als sie bei den entsprechenden Triplets der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe beobachtet ist.

$$\text{I.}\quad \frac{10^8}{\lambda} = \begin{matrix} 41223{,}86 - 125299\, n^{-2} - 1377549\, n^{-4} \\ 41395{,}93 - 125299\, n^{-2} - 1377549\, n^{-4} \\ 41525{,}07 - 125299\, n^{-2} - 1377549\, n^{-4} \end{matrix}$$

n	λ ber.	λ beob.	n	λ ber.	λ beob.	n	λ ber.	λ beob.
4	3569,95	3569,95	5	2940,50	2940,49	6	2726,25	2726,27
	3548,15	3548,16		2925,70	2925,67		2713,52	2713,47
	3531,97	3531,95		2914,68	2914,72		2704,05	2704,08

$$\text{II.}\quad \frac{10^8}{\lambda} = \begin{matrix} 41222{,}15 - 119890\, n^{-2} - 580770\, n^{-4} \\ 41395{,}93 - 119890\, n^{-2} - 580770\, n^{-4} \\ 41525{,}07 - 119890\, n^{-2} - 580770\, n^{-4} \end{matrix}$$

n	λ ber.	λ beob.	n	λ ber.	λ beob.
3	4823,68	4823,68	4	3178,60	3178,59
	4783,59	4783,58		3161,14	3161,14
	4754,22	4754,21		3148,29	3148,29

der grossen Genauigkeit, mit der die Linien gemessen sind, nicht dem Zufall zugeschrieben werden können.

1. *Zinn.* Zu den siebenstellig ausgeführten reciproken Werthen der 13 Wellenlängen:

3801,16	2779,92	2495,80
3330,71	2594,49	2408,27
2850,72	2571,67	2358,05
2813,66	2524,05	2317,32
2785,14		

werde 518703 addirt. Die so erhaltenen Zahlen bilden die reciproken Werthe von 13 beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3175,13	3175,12	− 0,01	0,03
2840,05	2840,06	+ 0,01	0,03
2483,49	2483,50	+ 0,01	0,03
2455,32	2455,30	− 0,02	0,03
2433,57	2433,53	− 0,04	0,03
2429,59	2429,58	− 0,01	0,03
2286,75	2286,79	+ 0,04	0,03
2269,00	2269,03	+ 0,03	0,05
2231,85	2231,80	− 0,05	0,10
2209,73	2209,78	+ 0,05	0,10
2140,84	2141,1	+ 0,26	0,20
2101,06	2100,9	− 0,16	0,50
2068,67	2068,7	+ 0,03	0,50

Die Abweichungen können zum Theil auch auf Rechnung der Beobachtungsfehler der ersten 13 Linien fallen. Addirt man andererseits 692326 zu den ersten fünf, dem siebenten, neunten und elften reciproken Werth, so erhält man die reciproken Werthe von acht anderen beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3009,24	3009,24	0,00	0,05
2706,59	2706,61	+ 0,02	0,03
2380,83	2380,82	− 0,01	0,05
2354,93	2354,94	+ 0,01	0,03
2334,93	2334,89	− 0,04	0,03
2199,42	2199,46	+ 0,04	0,10
2148,59	2148,7	+ 0,11	0,20
2064,12	2063,8	− 0,32	0,50

2. *Blei.* Zu den siebenstellig ausgeführten reciproken Werthen der 10 Wellenlängen:

4168,21	3262,47
4019,77	3240,31
3740,09	3220,68
3671,65	3119,09
3572,88	2980,29

werde 1081081 addirt. Die so erhaltenen Zahlen bilden die reciproken Werthe von 10 beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
2873,40	2873,40	0,00	0,03
2802,07	2802,09	+ 0,02	0,03
2663,25	2663,26	+ 0,01	0,03
2628,36	2628,36	0,00	0,03
2577,36	2577,35	− 0,01	0,05
2411,81	2411,80	− 0,01	0,03
2399,69	2399,69	0,00	0,03
2388,91	2388,89	− 0,02	0,05
2332,56	2332,54	− 0,02	0,03
2254,05	2254,02	− 0,03	0,10

Addirt man andererseits 1364281 zu jenen Werthen mit Ausnahme des zweiten und zehnten, so erhält man die reciproken Werthe von acht beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
2657,18	2657,16	− 0,02	0,03
2476,47	2476,48	+ 0,01	0,03
2446,27	2446,28	+ 0,01	0,03
2402,03	2402,04	+ 0,01	0,03
2257,61	2257,53	− 0,08	0,15
2246,99	2247,00	+ 0,01	0,05
2237,53	2237,52	− 0,01	0,05
2188,02	2187,99	− 0,03	0,20

3. *Arsen.* Zu den siebenstellig ausgeführten reciproken Werthen der acht Wellenlängen:

3119,69	2228,77
3032,96	2205,28
2898,83	2165,64
2780,30	2133,92

werde 46136 addirt. Die so erhaltenen Zahlen sind die reciproken Werthe von acht beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3075,43	3075,44	+ 0,01	0,03
2991,11	2991,11	0,00	0,03
2860,57	2860,54	− 0,03	0,03
2745,09	2745,09	0,00	0,03
2206,09	2206,08	− 0,01	0,10
2183,07	2183,07	0,00	0,10
2144,22	2144,21	− 0,01	0,10
2113,12	2113,14	+ 0,02	0,10

Addirt man andererseits die Zahl 805795, so geben die ersten vier die reciproken Werthe von vier beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
2492,99	2492,98	− 0,01	0,03
2437,30	2437,30	0,00	0,03
2349,92	2349,92	0,00	0,03
2271,42	2271,46	+ 0,04	0,05

Die übrigen vier führen auf Wellenlängen, die ausserhalb des Bereiches der gegenwärtigen Untersuchung liegen.

4. *Antimon.* Zu den siebenstellig ausgeführten reciproken Werthen der 12 Wellenlängen:

4033,70	2719,00	2481,81
3637,94	2652,70	2373,78
3232,61	2614,74	2329,19
2851,20	2554,72	2306,56

werde 206949 addirt. Die so erhaltenen Zahlen bilden die reciproken Werthe von 12 beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3722,92	3722,92	0,00	0,03
3383,23	3383,24	+ 0,01	0,03
3029,91	3029,91	0,00	0,03
2692,34	2692,35	+ 0,01	0,03
2574,15	2574,14	− 0,01	0,03
2514,65	2514,64	− 0,01	0,03
2480,51	2480,50	− 0,01	0,03
2426,44	2426,44	0,00	0,03
2360,57	2360,60	+ 0,03	0,03
2262,63	2262,55	− 0,08	0,20
2222,08	2222,10	+ 0,02	0,10
2201,47	2201,46	− 0,01	0,10

Addirt man zu dem zweiten bis sechsten Werth die Zahlen 861261 und 995487, so erhält man die reciproken Werthe von 10 beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ berechnet	Differenz	Fehlergrenze
2770,03	2770,04	+ 0,01	0,03
2528,61	2528,60	− 0,01	0.03
2289,09	2289,09	0,00	0,10
2203,09	2203,13	+ 0,04	0,10
2159,36	2159,32	− 0,04	0,20
2670,73	2670,73	0,00	0,03
2445,61	2445,59	− 0,02	0,03
2220,85	2220,85	0,00	0,10
2139,81	2139,89	+ 0,08	0,20
2098,53	2098,47	− 0,06	0,30

Addirt man endlich zu dem zweiten und dritten Werth die Zahlen 1426029 und 1502319, so erhält man die reciproken Werthe von vier beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ berechnet	Differenz	Fehlergrenze
2395,30	2395,31	+ 0,01	0,03
2212,63	2212,54	− 0.09	0,10
2352,32	2352,31	− 0,01	0,03
2175,90	2175,99	+ 0,09	0,10

Es ist nicht unmöglich, dass auch der vierte, fünfte und sechste Werth durch Addition derselben Zahlen auf vorhandene Wellenlängen führt; sie fallen aber aus dem Bereich der gegenwärtigen Untersuchung heraus.

5. *Wismuth.* Zu den siebenstellig ausgeführten reciproken Werthen der Wellenlängen:

4493,79	4122,01	3596,26
4493,16	4121,69	3405,39
4308,70	3888,34	2863,86
4308,34	3888,05	2730,61

werde 1024490 addirt. Die ersten vier engen Paare von Zahlen vereinige man zu Mitteln. Dann stellen die erhaltenen acht Zahlen die reciproken Werthe von acht beobachteten Wellenlängen dar:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3076,75	3076,73	− 0,02	0,03
2989,11	2989,15	+ 0,04	0,03
2898,06	2898,08	+ 0,02	0,03
2780,58	2780,57	− 0,01	0,03
2628,01	2627,99	− 0,02	0,03
2524,61	2524,58	− 0,03	0,03
2214,21	2214,21	0,00	0,05
2133,71	2133,72	+ 0,01	0,10

Addirt man 622517 zu den ersten beiden Paaren und den letzten vier Werthen, und 2166719 zu dem ersten, zweiten und vierten Paare und vereinigt die Paare zu je einem Mittel, so erhält man die reciproken Werthe von neun beobachteten Wellenlängen:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz	Fehlergrenze
3510,97	3511,00	+ 0,03	0,03
3397,32	3397,31	− 0,01	0,03
2938,42	2938,41	− 0,01	0,03
2809,75	2809,74	− 0,01	0,03
2430,54	2430,51	− 0,03	0,05
2333,88	2333,87	− 0,01	0,05
2276,65	2276,64	− 0,01	0,03
2228,31	2228,31	0,00	0,05
2110,32	2110,35	+ 0,03	0,10

Die Wellenlängen hätten eigentlich auf den luftleeren Raum reducirt werden müssen, um die constante Schwingungsdifferenz zu untersuchen. Es zeigt sich aber, dass die Schwingungsdifferenzen durch die Differenz der unreducirten reciproken Wellenlängen ersetzt werden können. Denn der Unterschied zwischen den Differenzen der reducirten und der unreducirten reciproken Wellenlängen ist für alle in Betracht kommenden Paare eines Spectrums nahezu der gleiche. Als Beispiel ist die Reduction für die Paare von Bleilinien ausgeführt. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen sind alsdann für die aus der ersten Gruppe berechneten Wellenlängen der zweiten:

0,01 0,03 0,01 0,00 − 0,02 − 0,01 − 0,03 − 0,03 − 0,05

und für die aus der ersten Gruppe berechneten Wellenlängen der dritten

$$-0{,}01 \quad +0{,}01 \quad +0{,}01 \quad 0{,}00 \quad -0{,}09 \quad 0{,}00 \quad -0{,}02 \quad -0{,}05$$

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, weder wesentlich schlechter noch besser. Erst wenn auch für die kleinsten Wellenlängen die Hundertstel der Ångström'schen Einheit noch einigermaassen sicher sind, wird der Einfluss der Dispersion in diesen numerischen Beziehungen zu erkennen sein.

Es sind in allen diesen Spectren Gruppen von Linien, die sich mit constanter Schwingungsdifferenz mindestens dreimal wiederholen. Es ist uns aufgefallen, dass ausser den angeführten Wellenlängen meistens noch einige auftreten, die nur der zweiten und dritten oder nur der ersten und dritten, oder der ersten und zweiten gemeinsam sind, die also dieselbe Schwingungsdifferenz geben wie z. B. die zweite und dritte Gruppe, denen aber in der ersten Gruppe keine analoge Linie entspricht. Wir haben diese Fälle nicht mit angeführt. Wie die Sachen stehen, muss man sagen, dass eine Einsicht und Uebersicht aller dieser numerischen Beziehungen nicht erlangt ist. Vielleicht, dass die Untersuchung kleinerer Wellenlängen, deren Beobachtungen durch Schumann's Erfindung der gelatinlosen Platte ermöglicht ist, die gewünschte Einsicht gewähren wird. So viel aber kann man jedenfalls erkennen, dass die numerischen Beziehungen viel zu genau sind, als dass man sie dem Zufall zuschreiben könnte. Die Wahrscheinlichkeit, mit der man diese Beziehung bei einer zufälligen Vertheilung der Linien zu erwarten hätte, lässt sich auf folgende Weise überschlagen.

Es seien N aufeinanderfolgende ganze Zahlen gegeben und man greife aus diesen N Zahlen a heraus. Welches ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich unter diesen herausgegriffenen Zahlen α Paare mit der gleichen Differenz vorfinden? Zunächst berechnen wir die Anzahl der Möglichkeiten von α Paaren mit einer gegebenen Differenz d. Zu dem Ende denken wir uns aus den N Zahlen zunächst α herausgegriffen. Das kann auf $(N . N-1 \ldots N-\alpha+1)/1 . 2 \ldots \alpha$ Weisen geschehen. Zu diesen Zahlen denken wir uns jedesmal α hinzuaddirt. Das gibt uns α weitere Zahlen. Die übrigen $a - 2\alpha$ werden nun auf die übrigen $N - 2\alpha$ Plätze vertheilt, was wieder auf

$$\frac{(N-2\alpha)(N-2\alpha-1)\ldots(N-\alpha+1)}{1.2\ldots(\alpha-2\alpha)}$$

Weisen geschehen kann. Im ganzen sind das

$$\frac{N.N-1\ldots N-\alpha+1}{1.2\ldots\alpha} \qquad \frac{(N-2\alpha)(N-2\alpha-1)\ldots(N-\alpha+1)}{1.2\ldots(\alpha-2\alpha)}$$

Vertheilungen, von denen aber einige nicht unter die betrachteten Vertheilungen gehören, die nämlich, bei denen die Addition von d über den Bereich der N Zahlen hinausführt. Die Anzahl der betrachteten Vertheilungen ist demnach geringer, um so mehr, als in dieser Berechnung Vertheilungen mit mehr als α Paaren mehrmals gerechnet sind. Nun kann α nur $N-1$ verschiedene Werthe haben. Multiplicirt man also den obigen Ausdruck mit $N-1$ und dividirt durch die Anzahl aller möglichen Vertheilungen von a unter N Zahlen, so erhält man als obere Grenze für die Wahrscheinlichkeit von α Paaren mit gleicher Differenz, nachdem man einige Factoren aus Zähler und Nenner weggehoben hat:

$$\frac{(a-\alpha+1)(a-\alpha+2)\ldots a}{(N-\alpha)(N-\alpha-1)\ldots(N-2\alpha+1)}\cdot(N-1)\cdot\frac{(a-\alpha)(a-\alpha-1)\ldots(a-2\alpha+1)}{1.2\ldots\alpha}$$

Wenn $a < N-\alpha$, so ist diese Grenze kleiner als

$$\left(\frac{a}{N-\alpha}\right)^{\alpha}\cdot(N-1)\cdot\frac{(a-\alpha)(a-\alpha-1)\ldots(a-2\alpha+1)}{1.2\ldots\alpha}.$$

Wir haben es nun im Spectrum nicht mit einer Reihe von ganzen Zahlen zu thun. Aber wir können uns denken, dass das ganze Intervall, in dem alle reciproken Wellenlängen eines Spectrums liegen, in N-Theile getheilt werden von solcher Grösse, dass jeder Theil das Doppelte der Fehlergrenze beträgt. Indem wir dann für a die Anzahl der Linien des Spectrums, für α die Zahl der Paare von gleicher Schwingungsdifferenz setzen, gibt uns der Werth

$$\left(\frac{a}{N-\alpha}\right)^{\alpha}\cdot(N-1)\cdot\frac{(a-\alpha)(a-\alpha-1)\ldots(a-2\alpha+1)}{1.2\ldots\alpha}$$

eine Schätzung für die obere Grenze der Wahrscheinlichkeit, mit der wir diese Regelmässigkeit bei einer zufälligen Vertheilung der Linien zu erwarten hätten. Im Spectrum des Zinns z. B. denke man sich das Intervall, in dem die reciproken Wellenlängen liegen, in 30934 Theile getheilt. Das entspricht der durchschnittlichen Grösse eines Theiles von 100 Einheiten der siebenten Stelle, was bei der Genauigkeit der

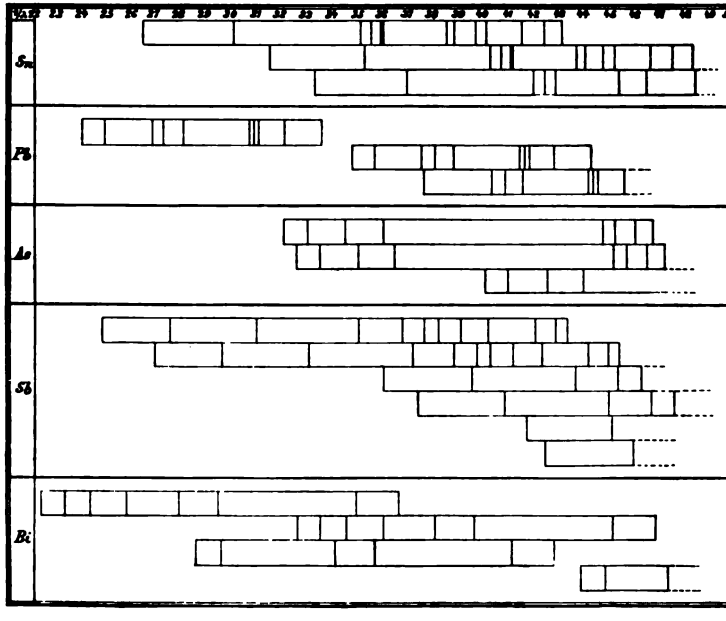
Messungen nicht zu klein ist. Wir haben in der ersten und zweiten Gruppe 13 Linienpaare von der gleichen Schwingungsdifferenz und die Anzahl aller Zinnlinien ist 73. Wir setzen demnach

$$N = 30934 \qquad a = 73 \qquad \alpha = 13.$$

Dann wird

$$\binom{a}{N-a}^{\alpha} \cdot (N-1) \cdot \frac{(a-\alpha)(a-\alpha-1)\ldots(a-2\alpha+1)}{1.2\ldots\alpha} = 7.10^{-8}.$$

Allerdings kann man geltend machen, dass die Wahrscheinlichkeit der Regelmässigkeit nicht richtig berechnet ist.



Denn es hätten statt dieser auch ganz andere Arten von Regelmässigkeiten auftreten können, die wir nicht verfehlt hätten, als solche zu registriren. Der Begriff „Regelmässigkeit" ist dabei gar nicht definirt. Man könnte also einwenden, dass bei jeder zufälligen Vertheilung immer irgend eine Regelmässigkeit ad hoc construirt werden könne. Man dürfe doch z. B. bei einer Lotterie von einer Million Loosen, bei der der grösste Gewinn auf die Nummer 111111 fiele, nicht auf ein

falsches Spiel schliessen mit der Begründung, dass die Wahrscheinlichkeit von sechs gleichen Ziffern nur ein Hunderttausendstel sein. Hierauf ist zu erwidern, dass die beobachtete constante Schwingungsdifferenz eine Regelmässigkeit ist, die nicht nur den hier aufgeführten fünf Spectren, sondern sechszehn anderen von uns untersuchten Spectren zukommt. Man hatte also schon im voraus Anlass, sie zu erwarten. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit ihres Eintreffens bei zufälliger Vertheilung sollte daher, so meinen wir, die Ansicht bestärken, dass wir es hier mit einem physikalischen Gesetze zu thun haben, das dermaleinst seine theoretische Erklärung finden wird.

Erklärung der Tafel.

In der nebenstehenden Tafel sind die Linien, welche nach unserer Ansicht gesetzmässigen Bau der Spectra beweisen, nach dem Maasstab der reciproken Wellenlängen, welcher oben in der Tafel aufgetragen ist, gezeichnet. Es tritt in der Figur deutlich hervor, wie sich dieselbe Gruppirung von Linien im Zinnspectrum dreimal wiederholt, ebenso in Pb und As. Im Antimon finden wir sogar sechsmalige Wiederholung, wenngleich nur zwei Gruppen vollständig beobachtet sind, Theile der vier anderen aber in das Gebiet der mit gewöhnlichen Platten nicht photographirbaren Wellenlängen fallen. Beim Wismuth sind drei Gruppen gefunden, von der vierten der Anfang.

---

8. *Beiträge zur Kenntniss der Linienspectra; von H. Kayser und C. Runge.*

Unter diesem Titel hat J. R. Rydberg neuerdings eine Abhandlung veröffentlicht [1]), in der er die von uns gegebenen Beobachtungen benutzt hat. Er verbessert und vervollständigt in mehreren Punkten einige von ihm und von uns in der Anordnung der Linien gefundenen Gesetzmässigkeiten und spricht die Ueberzeugung aus, dass diese Gesetze eine allgemeinere Gültigkeit haben, als sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen nachweisen lässt. Wir haben daraufhin unsere photographischen Aufnahmen noch einmal genau durchgesehen und haben mehrere neue Aufnahmen gemacht, vorzüglich in der Gegend der Cyanbande 388, um zu sehen, ob Rydberg's Vermuthungen sich bestätigen. In der That haben sie sich in den meisten Fällen als richtig erwiesen. Wir folgen in diesen Bemerkungen der Reihenfolge, die in seiner Mittheilung innegehalten ist.

I. Eine neue Serie des Magnesiumspectrums.

Die regelmässige, den übrigen Serien nicht unähnliche Anordnung dieser sechs Linien ist auch uns, als wir das Magnesiumspectrum untersuchten, nicht entgangen. Allein es scheint uns wahrscheinlicher, dass diese Regelmässigkeit auf Zufall beruht, und wir glauben, dass Rydberg zu derselben Ueberzeugung kommen würde, wenn er die photographischen Aufnahmen sähe. Der Unterschied der Intensität und des Aussehens der beiden Linien 4352 und 4167 ist zu gross, als dass wir sie zu aufeinanderfolgenden Gliedern einer Serie machen möchten. Dazu kommt, dass eine Formel mit drei Constanten nicht mit dem üblichen Grade der Genauigkeit die Wellenlängen darzustellen vermag und endlich, dass diese Serie ohne Analogon in den Spectren der verwandten chemischen Elemente wäre.

1) Rydberg, Wied. Ann. **50**. p. 625. 1893.

II. Die scharfe Gruppe des Strontiumspectrums.

Rydberg hat die zweite Nebenserie nach unseren neueren Aufnahmen des Strontiumspectrums richtig aufgefunden und er gibt auch den Grund richtig an, warum unsere Beobachtungen unvollständig geblieben sind. Das Triplet 3865, 3807, 3780 fällt in die stärkste Cyanbande und ist nicht stark genug, um sich hier bemerklich zu machen und mit Sicherheit sich constatiren zu lassen. Wir haben nun nach dem Erscheinen von Rydberg's Mittheilung neue Aufnahmen gemacht, einmal, indem wir den electrischen Lichtbogen zwischen Kupferstäben statt der Kohlenstäbe entstehen liessen und zweitens, indem wir den Kohlebogen in einen Strom von Kohlensäure brachten. Der Strom von Kohlensäure schwächt die Cyanbanden, da der zu ihrer Entstehung nöthige Stickstoff fehlt.[1]) In dem zwischen Kupferstäben erzeugten Lichtbogen brennt das Strontium schlecht und wir haben nur eine Linie des Triplets mit einiger Sicherheit constatiren können. Vermuthlich wird im Kupferbogen die Temperatur nicht so hoch wie im Kohlebogen, weil das Kupfer schon bei niedriger Temperatur verdampft, und dadurch wird im Kupferbogen das Strontium nicht so reichlich zum Verdampfen gebracht. Aber die zweite Methode, obwohl sie die Cyanbande nicht völlig beseitigt, lässt das Strontiumtriplet deutlich erkennen, und es findet sich ziemlich genau an der Stelle, die Rydberg voraus berechnet hat. Rydberg hat berechnet

3865,39, 3807,37, 3780,47,

wir finden

3865,59, 3807,51, 3780,58.

Von den folgenden beiden Triplets sind nur je die ersten beiden Linien beobachtet worden. Und wir haben auch jetzt die dritte Linie des Triplets $n = 6$ nicht constatiren können. Es liegt zwar eine schwache Linie ungefähr bei 3553,7; aber sie kann sehr wohl von einer Verunreinigung durch Eisen herrühren. Die dritte Linie des folgenden Triplets glauben wir in einer Linie 3434,95 zu erkennen.

Aber ausser diesen Triplets verlangt die Analogie mit

1) Vgl. Kayser und Runge, Abh. d. Berl. Akad. p. 9. 1889.

den übrigen Spectren noch ein Triplet im rothen Theil des Spectrums, das in der Formel dem Werthe $n = 3$ entspricht. Die von Rydberg berechneten Formeln geben für $n = 3$

6723, 6808, 6996.

Eine genaue Uebereinstimmung von Rechnung und Beobachtung ist hier zwar nicht zu erwarten; aber die Schwingungsdifferenzen geben ein Kriterium für die Zusammengehörigkeit mit den übrigen Triplets. Es sind hier von Huggins drei Linien beobachtet worden bei 6790, 6885, 7108, die wir mit dem Spectrometer von neuem gemessen haben. Wir fanden

λ	$1/\lambda$	Differenzen
6791,4 (± 0,07)	14724,5	187,1
6878,8 (± 0,11)	14537,4	394,5
7070,7 (± 0,12)	14142,9	

Die übrigen Triplets geben im Mittel die Schwingungsdifferenzen 186,86 und 394,25. Danach ist wohl kein Zweifel, dass das beobachtete Triplet das erste Glied der Serie bildet.

III. Die zusammengesezten Triplets der zweiwerthigen Grundstoffe.

Wir haben die Triplets der ersten Nebenserie noch einmal sorgfältig geprüft, um zu sehen, ob Rydberg's Hypothesen über ihre Zusammensetzung sich bestätigen. In der That haben wir in mehreren Fällen die von ihm vermutheten Linien aufgefunden.

Im *Calcium*spectrum ist noch ein zweites Triplet der ersten Nebenserie aus mehrfachen Linien zusammengesetzt, die wir bisher für einfach gehalten haben. Es besteht aus den Wellenlängen

3644,86, 3631,10, 3624,15,
3644,50, 3630,83.

Nach Rydberg sollte noch eine dritte Linie dicht neben der Linie von grösster Wellenlänge liegen. Allein auf unseren Aufnahmen ist sie nicht zu erkennen. Die reciproken Wellenlängen der fünf beobachteten Linien geben die Differenzen, die sie nach Rydberg geben sollten:

$1/\lambda$	ν_1	$1/\lambda$	ν_2	$1/\lambda$
—	—	27539,86	52,82	27592,68
27435,90	106,09	27541,99		
27438,61				

Bei den folgenden Triplets der ersten Nebenserie haben wir die Linien nicht als mehrfach erkennen können.

Im *Strontium*spectrum ist in der That bei dem zweiten Triplet der ersten Nebenserie die längste Wellenlänge dreifach statt, wie wir bisher annahmen, zweifach. Die Wellenlänge der erst jetzt beobachteten Linie ist 4033,25, was fast genau mit dem von Rydberg vermutheten Werth übereinstimmt. Wir haben bisher geglaubt, dass diese Linie von einer Verunreinigung durch Mangan herrühre. Sie fällt mit einer Manganlinie so nahe zusammen, dass wir einen Unterschied der Wellenlängen nicht constatiren können. Allein eine genaue Prüfung der früheren und neueren Aufnahmen lassen an der Existenz der Strontiumlinie nicht zweifeln. Die Linien der folgenden Triplets sind nicht anders, als wir sie früher beobachtet haben, zu sehen. Da sie aber schwach und unscharf sind, so ist es immerhin nicht ausgeschlossen, dass sie sich aus mehreren Linien zusammensetzen.

Im *Zink*spectrum sehen wir neben 2800,97 noch eine Linie 2801,17 fast genau, wo Rydberg sie vermuthet. Aber eine dritte Linie, die nach Rydberg dicht dabei liegen sollte, ist nicht zu sehen. Ebensowenig sind die Linien der folgenden Triplets der ersten Nebenserien als mehrfach zu erkennen.

Im *Cadmium*spectrum ist im zweiten Triplet die Wellenlänge 2982,01 jetzt von uns beobachtet worden, fast genau an der von Rydberg vermutheten Stelle. In dem folgenden Triplet haben wir nach unseren früheren Messungen die längste Wellenlänge und die mittlere Wellenlänge als doppelt angegeben. Dreifach ist die Linie längster Wellenlänge nicht zu sehen. Ja selbst die Angabe, dass sie und die mittlere Wellenlänge doppelt seien, will uns jetzt als gewagt erscheinen.

Ob sämmtliche Triplets der ersten Nebenserie so zusammengesetzt sind, wie Rydberg annimmt, lassen wir dahingestellt. In einigen Fällen sind die Linien zu verwaschen, um ihre Zusammensetzung zu erkennen, in einigen anderen Fällen ist

auf unseren Platten die dritte Componente der längsten Wellenlänge des Triplets nicht zu sehen. Zwar bleibt immer der Ausweg, zu sagen, dass sie zu schwach sei, um wahrgenommen zu werden. Indessen sollten wir meinen, dass, solange eine Linie nicht beobachtet ist, man mehr Grund hat, sie für nicht vorhanden als für vorhanden zu halten.

Ob die Vermuthungen Rydberg's über die richtige Anordnung der Quecksilberlinien zutreffend sind, lassen wir dahingestellt.

Hannover, Februar 1894.

9. *Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren; von J. R. Rydberg.*

IV. Vergleichung zwischen den Spectren von Calcium und Strontium.[1])

1. Wenn man die bisher erlangten Ergebnisse betreffs des Baues der Linienspectren überblickt, findet man sich zu der Bemerkung veranlasst, dass die Linien, welche in die diffusen und scharfen Gruppen eingereiht worden sind, nur einen ziemlich unbedeutenden Theil der ganzen Anzahl der beobachteten Linien ausmachen. Es ist wahr, dass es auch andere Linien gibt, welche durch Beziehungen derselben Art wie die schon behandelten Linien untereinander verbunden zu sein scheinen. Wir haben z. B. bei den zweiwerthigen Grundstoffen die starken Doppellinien (Recherches, p. 100) und die Triplets kleiner Schwingungsdifferenzen, die Kayser und Runge gefunden haben (IV, p. 20, 34). Diese Linien sind aber bisher weder in Serien geordnet worden, noch kennt man ihre Beziehungen zu den übrigen.

Bevor wir zu Specialuntersuchungen dieser neuen Gruppen übergehen, wird es sehr nützlich sein, eine vergleichende Bearbeitung von Spectren vorzunehmen, die einander hinreichend ähnlich sind, um ohne Schwierigkeit erkennen zu lassen, welche Linien in den verschiedenen Gruppen sich entsprechen.

Gegenwärtig werden wir uns mit einer Vergleichung der Spectren von Ca und Sr begnügen, welche in den untersuchten Gebieten viele Linien enthalten, an deren Correspondenz man nicht zweifeln kann, wenn auch die Plätze derselben im System der Schwingungen nicht überall bekannt sind.

2. Wir werden damit anfangen, in parallelen Columnen die Wellenzahlen der Gruppen constanter Schwingungsdifferenzen der beiden Spectren anzuführen, indem wir die Linien so anordnen, dass ihre gegenseitigen Beziehungen leicht zu erkennen sind. Zugleich werden wir die Doppellinien und Triplets jeder

1) Rydberg, Wied. Ann. **50**. p. 625—638. 1893 (Beiträge I—III).

Art angeben, die nur bei einem der beiden Grundstoffe beobachtet sind, um anzudeuten, auf welchen Gebieten des Spectrums neue Linien bei dem anderen zu suchen sind.

In den Spectren von Ca und Sr kennt man gegenwärtig drei Arten von Gruppen mit constanten Schwingungsdifferenzen und daneben bei jedem dieser Grundstoffe eine isolirte Linie bedeutender Stärke, welche die erste Gruppe bilden mag. Die zweite Gruppe ist von Doppellinien gebildet, die dritte und vierte von Triplets. Wir werden dieselben in der Ordnung behandeln, die von der Grösse der am Anfang jeder Gruppe nach den genauesten Messungen gegebenen Schwingungsdifferenzen bestimmt wird. Die Angaben der Intensität und des Charakters der Linien, die sich neben den Wellenzahlen finden, sind im allgemeinen diejenigen von Kayser und Runge. Die Scala der Intensitäten fällt von 1 bis 6, *s* bedeutet scharf, *d* unscharf, d_r und d_v unscharf nach Roth und nach Violett resp. *r*, umgekehrt.[1])

3. Erste Gruppe.

Ich werde zuerst zwei Linien anführen, die in gewissen Fällen die stärksten der beiden Spectren sind. Ihre Correspondenz scheint aus der Lage und dem Charakter der Linien hervorzugehen.

Ca	Sr
(1 *r*) 23657,94	(1 *r*) 21703,65

Für die Annahme, dass diese Linien keine Begleiter haben, spricht besonders der Umstand, dass es im ganzen Gebiete der Spectren keine Linie gibt, die denselben bei weniger hohen Temperaturen, z. B. in der Flamme eines Bunsenbrenners, an Stärke gleichkommt. In derselben Weise verhält sich die entsprechende Linie 2852,22 im Spectrum von Mg. Diese Linien gehören vielleicht Serien einfacher Linien an.

4. Zweite Gruppe.

Ca	Sr
$\nu = 223{,}03$	$\nu = 801{,}40$

1) Die Wellenlängen der Linien und die Namen der Beobachter findet man in der Tabelle am Ende des Aufsatzes.

Zusammengesetzte Doppellinien.

1		ν	2		1		ν	2	
2	(4*s*) 31432,70	223,09	(3*s*) 31655,79		(3*d*) 28776,90	801,11	(2*s*) 29578,01	
	19,28				86,63			
1	(3*s*) 31451,98				(2*s*) 28863,53			

Diese Doppellinien scheinen in derselben Weise gebaut zu sein, wie die zusammengesetzten Doppellinien und Triplets der diffusen Gruppen (vgl. Beiträge III, p. 635, 636).

Einfache Doppellinien.

(1*r*) 25420,51	222,90	(1*r*) 25197,61		(1*r*) 24522,54	801,46	(1*r*) 23721,08	
(4*s*) 26758,86	223,10	(4*s*) 26981,96		(3*s*) 23225,57	801,63	(3*s*) 24027,20	

Von diesen beiden Doppellinien enthält die erste Linien, welche bei höheren Temperaturen die allerstärksten des ganzen Spectrums sind. Die brechbarste Componente ist hier stärker als die andere, wodurch es wahrscheinlich wird, dass die Wellenzahlen negativ zu rechnen sind in derselben Weise, wie z. B. in den Hauptserien der Alkalimetalle (Recherches, p. 62).

Die zweite Doppellinie ist aus viel schwächeren scharfen Linien gebildet, von welchen die am wenigsten brechbare stärker ist als die andere.

Ausser diesen Doppellinien gibt es bei Ca noch deren drei, die neuerdings von Eder und Valenta[1]) beobachtet worden sind. Die Wellenzahlen und ihre Differenzen sind folgende:

(4) 45283,7	218,4	(3) 45502,1
(1) 46882,3	220,9	(1) 47103,2
(3) 47328,3	218,3	(2) 47546,6

Ohne Zweifel bilden diese Doppellinien Serien mit den vorher angeführten, wenn es auch nicht gegenwärtig möglich ist, die Gleichungen derselben zu bestimmen. Die entsprechenden Linien von Sr sind noch nicht beobachtet worden.

In der folgenden dritten Gruppe kennt man bei den vier letzten Triplets von Ca und den beiden, welche dem letzten Triplet von Sr zunächst vorhergehen, nur drei Linien; wegen der Analogie und der anomalen Werthe der Schwingungsdifferenzen muss man aber annehmen, dass sie in derselben Weise wie die übrigen zusammengesetzt sind.

1) Eder u. Valenta, Phot. Corresp. p. 59. 1893. Die Scala der Intensitäten steigt von 1 bis 10.

5. Dritte

Ca

$\nu_1 = 105{,}95$, $\nu_2 = 52{,}16$.

Zusammengesetzte

Wir geben zuerst die zusammengesetzten

	1	ν_1	2	ν_2	3
4	—	—	—	—	—
3	$(4s)$ 22437,57	105,97	$(2r)$ 22543,54	52,21	$(1r)$ 22595,75
	3,68		3,71		
2	$(2r)$ 22441,25	106,00	$(1r)$ 22547,25		
	5,59				
1	$(1r)$ 22446,84				
3	—	—	—	—	$(2r)$ 27592,68
2	—	—	$(2r)$ 27541,99		
1	$(1r)$ 27488,98				
3	—	—	—	—	$(3d_v)$ 29899,92
2	—	—	$(2d_v)$ 29848,79		
1	$(2d_v)$ 29744,91				
	$(4d_v)$ 31000,64	—	$(4d_v)$ 31102,75	—	$(5d_v)$ 31155,75
	$(5d)$ 31737,47	—	$(5d)$ 31837,91	—	$(6d)$ 31897,01
	—	—	—	—	—

In jedem der beiden Spectren gibt es noch zwei zusammengesetzte Triplets anderer Art. Sie gehören wahrscheinlich einer Serie bisher unbekannten Baues an.

Die völlige Uebereinstimmung zwischen den Werthen von ν_1 und ν_2 dieser Triplets und derjenigen der übrigen würde genügen, um ihre Zusammengehörigkeit sehr wahrscheinlich zu machen. Bei der Betrachtung des Charakters und der

Ca.

	1	ν_1	2	ν_2	3
2	$(2r)$ 23154,58	105,89	$(3s)$ 23260,47	52,21	$(2r)$ 23312,68
	86,75		86,78		
1	$(1r)$ 23241,33	105,92	$(2r)$ 23347,25		
3	—	—	$(2r)$ 33322,49	—	—
			13,43		
2	$(3r)$ 33230,02	105,90	$(3r)$ 33335,92	52,24	$(3r)$ 33388,16
	25,96		25,99		
1	$(1r)$ 33255,98	105,93	$(1r)$ 33361,91		

Gruppe.

Sr

$\nu_1 = 394{,}30$, $\nu_2 = 186{,}88$.

Triplets.

Triplets, welche die diffusen Gruppen bilden.

1		ν_1	2		ν_2	3	
(6 *s*)	20102,62	—		—	—		—
	10,76						
(4 *s*)	20113,38	394,25	(2 *r*)	20507,63	186,80	(1 *r*)	20694,43
	15,05			15,05			
(2 *s*)	20128,43	394,25	(1 *r*)	20522,68			
	23,09						
(1 *r*)	20151,52						
	—	—	(4 *d*)	25187,96	186,89	($4\,d_v$)	25374,85
				4,64			
($4\,d_v$)	24798,45	394,15	(4 *s*)	25192,60			
	12,68						
($3\,d_v$)	24811,13						
	—	—	(5 *d*)	27368,02	186,64	(4 *s*)	27554,66
				4,34			
	—	—	(4 *d*)	27372,36			
(3 *d*)	26984,14						
(3 *d*)	28185,53	—	(3 *d*)	28576,33	—	(5 *d*)	28757,70
(6 *d*)	28920,96	—	(6 *d*)	29311,59	—	(6 *d*)	29497,74
(6 *d*)	29408,39	—		—	—		—

Intensität der Linien wird die Uebereinstimmung noch viel deutlicher. Das erste dieser Triplets folgt unmittelbar dem ersten Triplet der diffusen Gruppe, das zweite ist belegen an der brechbarsten Seite der Doppellinie, die wir oben in der zweiten Gruppe angeführt haben. In den beiden Spectren scheint der Bau dieser Triplets derselbe zu sein. Bei dem brechbarsten ist die Entfernung zwischen dem einfachen Triplet

Sr.

1		ν_1	2		ν_2	3	
(2 *r*)	20506,57	394,42	(3 *s*)	20900,99	186,83	(3 *s*)	21087,82
	274,71			274,55			
(1 *r*)	20781,28	394,26	(2 *s*)	21175,54			
	—	—	(2 *s*)	30028,68	—		—
				70,77			
(2 *s*)	29705,06	394,39	(2 *s*)	30099,45	186,97	(2 *s*)	30286,42
	133,66			133,59			
(1 *r*)	29838,72	394,32	(1 *r*)	30233,04			

Ca.

Einfache

1		ν_1	2		ν_2	3	
$(1r)$	16227,29	106,01	$(1r)$	16333,30	52,11	$(2r)$	16385,41
$(3d_r)$	25164,26	105,94	$(3d_r)$	25270,20	52,09	$(4d_r)$	25322,29
$(3d_r)$	28671,70	105,44	$(4d_r)$	28777,14	52,27	$(4d_r)$	28829,41
$(4d_r)$	30429,72	105,75	$(5d_r)$	30535,47	52,02	$(5d_r)$	30587,49
$[(4s)$	31432,70]	—	$(6d)$	31543,45	—	$[(6d)$	31576,12]
$(6d)$	32074,51	106,78	$(6d)$	32181,29	57,26	$(6d)$	32238,55

und der begleitenden Doppellinie kleiner als bei dem anderen. Die isolirten Linien in der Zeile 3 sind nach Muthmaassung eingereiht wegen der Uebereinstimmung zwischen den Differenzen 25,98, 13,43 bei Ca und 133,63, 70,77 bei Sr; die Quotienten dieser Zahlen sind resp. 1,93 und 1,89.

Die obenstehenden einfachen Triplets bilden die scharfen Gruppen. Das erste Triplet von Sr ist neu; das dritte und sechste sind unbekannt (Beiträge II, p. 629), ebenso wie die dritte Componente des vierten und des fünften. Bei dem fünften Triplet von Ca scheint die erste Componente durch die stärkere

6. Vierte

Ca.

$\nu_1 = 21{,}77$, $\nu_2 = 13{,}95$.

Zusammengesetzte

	1		ν_1	2		ν_2	3	
4								
3				$(2s)$	17847,39	13,96	$(2d)$	17861,35
					26,86			26,78
2	$(2s)$	17852,33	21,92	$(1d)$	17874,25	13,88	$(2s)$	17888,13
		40,09			39,96			
1	$(1s)$	17892,42	21,79	$(2s)$	17914,21			
3							$(3s)$	19002,45
								1,98
2				$(2s)$	18990,50	13,93	$(3s)$	19004,43
					4,80			4,88
1	$(1s)$	18973,71	21,59	$(3s)$	18995,30	14,01	$(4s)$	19009,31
3		—	—		—	—	$(2s)$	21839,69
2		—	—	$(2s)$	21826,15			
1	$(1s)$	21804,92						
	$(4d_r)$	24397,27	21,26	$(5d_r)$	24418,53	13,84	$(5d_r)$	24432,37

Sr.

Triplets.

1		ν_1	2		ν_2	3	
	14143,47	394,58		14538,05	187,10		14725,15
(3*d*)	22531,56	394,39	(3*d*)	22925,95	186,89	(4*s*)	23112,84
	—	—		—	—		—
(5*s*)	27558,69	394,18	(6*s*)	27952,87	—		—
(5*d*)	28533,11	395,55	(6*s*)	28928,66	—		—
	—	—		—	—		—

Linie 31432,70, welche aber der zweiten Gruppe gehört (vgl. oben), verdeckt zu sein; die dritte Componente ist sehr unsicher.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die letzten Triplets der folgenden vierten Gruppe auch zusammengesetzt sind, weil ihre Werthe von ν_1 und ν_2 ein wenig kleiner sind, als die regelmässigen Werthe der vorhergehenden.

Unter den von Thalén gemessenen Ca-Linien gibt es noch drei, die ein Triplet derselben Art zu bilden scheinen, nämlich

23507,8 22,7 23530,5 12,8 23543,3.

Gruppe.

Sr.

$\nu_1 = 100{,}43$, $\nu_2 = 59{,}77$.

Triplets.

1		ν_1	2		ν_2	3	
						(3*d*)	18039,18
							70,13
			(3*s*)	18049,62	59,69	(2*s*)	18109,31
				117,40			117,68
(3*s*)	18066,81	100,21	(1*s*)	18167,02	59,97	(2*s*)	18226,99
	177,54			177,97			
(1*s*)	18244,35	100,64	(2*s*)	18344,99			
						(2*s*)	19137,47
							10,33
			(1*s*)	19088,49	59,68	(2*s*)	19148,17
				33,72			33,80
(1*s*)	19021,82	100,39	(2*s*)	19122,21	59,76	(4*s*)	19181,97
	—	—	(4*d*)	20536,43	59,76	(3*d*)	20596,19
				1,96			
(4*d*)	20437,91	100,48	(3*d*)	20538,39			
	2,75						
(2*s*)	20440,66						
(3d_r)	23052,10	99,32	(4d_r)	23151,42	58,57	(5d_r)	23209,99

Entsprechende Linien des Sr-Spectrums sind nicht beobachtet worden; man findet aber bei diesem Grundstoffe drei Doppellinien, die vielleicht den ersten beiden Componenten der Triplets der vierten Gruppe entsprechen. Sie sind

31246,1	100,9	31347,0
31258,8	95,0	31353,8
31422,8	100,1	31522,9.

7. Bei Vergleichung der vier Gruppen, die wir nach der Grösse der Schwingungsdifferenzen geordnet haben, finden wir mehrere Regelmässigkeiten, welche andeuten, dass wir es mit den Theilen eines und desselben Systems von Schwingungen zu thun haben. Zugleich wird eine nähere Untersuchung der in den beiden Spectren vorkommenden Schwingungsdifferenzen die vorhergehende Darstellung des Zusammenhanges der speciellen Linien weiter bestätigen.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von ν der Doppellinien der zweiten Gruppe und die Werthe von ν_1 und ν_2 der Gruppen 3 und 4 der Grösse nach geordnet nebst den Quotienten der aufeinanderfolgenden Zahlen desselben Grundstoffes sowie die entsprechenden Zahlen der verschiedenen Spectren.

Gruppe	2		3				4		
Schwingungsdifferenz	ν	$\frac{\nu}{\nu_1}$	ν_1	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	ν_2	$\frac{\nu_2}{\nu_1}$	ν_1	$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	ν_2
Ca	223,03	2,105	105,95	2,031	52,16	2,396	21,77	1,561	13,95
$\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$	3,593		3,722		3,583		4,593		4,285
Sr	801,40	2,032	394,30	2,110	186,88	1,861	100,43	1,680	59,77
$\frac{\text{Ba}}{\text{Sr}}$	2,110		2,228		1,982		3,795		3,037
Ba	1691,2	1,925	878,5	2,372	370,4	0,972	381,1	2,100	181,5

Um den Verlauf der Variation der Quotienten zu zeigen, habe ich die entsprechenden Zahlen von Ba hinzugefügt, dessen Spectrum ich binnen kurzem eingehender zu besprechen denke. Wir sehen, dass die Zu- oder Abnahme der Werthe von ν und der Quotienten in derselben Weise fortgeht von Sr zu Ba wie von Ca zu Sr.

Die beste Methode, den Zusammenhang der verschiedenen Liniengruppen der beiden Spectren zu zeigen, würde ohne Zweifel sein, dieselben in Serien zu ordnen. Wenn wir aber

auch durch die Analogie davon überzeugt sind, dass es in allen Gruppen Linien gibt, ist es uns bisher nicht möglich gewesen, dieselben zu erkennen, weil eine hinreichende Anzahl von Doppellinien und Triplets der Gruppen 2 und 4 noch nicht bekannt sind. Es bleibt uns darum nur noch übrig, die Schwingungsdifferenzen der zusammengesetzten Triplets zu vergleichen.

In den beiden Triplets der Gruppe 3, die zu den schon bekannten Serien nicht gehören, hat man

Ca	86,77	25,98	13,43
$\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$	3,17	5,14	5,27
Sr	274,63	133,63	70,77

Die beiden Quotienten des letzten Triplets sind beinahe gleicher Grösse; die erste ist kleiner; sie sind aber alle gleicher Grössenordnung, wie die schon angeführten Quotienten der Werthe von ν.

In der Gruppe 4 haben wir ebenfalls die einander entsprechenden Schwingungsdifferenzen mit ihren Quotienten

Ca	40,03	26,82	4,84	1,98
$\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}}$	4,44	4,38	6,98	5,22
Sr	177,76	117,54	33,76	10,33

Der dritte der Quotienten ist der grösste von allen, man kann aber im allgemeinen sagen, dass zwischen den Schwingungsdifferenzen der entsprechenden Gruppen der beiden Spectren eine gewisse Proportionalität stattfindet, in der Weise, dass man eine ziemlich genaue Vorstellung der Doppellinien und dreifachen Linien von Sr enthalten würde, wenn man die Schwingungsdifferenzen von Ca mit 4, Mittel der berechneten Quotienten, multipliciren wollte. Ausserdem sehen wir, dass im Vergleich mit Ca das ganze Spectrum von Sr, die beiden ersten Triplets der Gruppe 4 ausgenommen, nach der weniger brechbaren Seite verschoben erscheint. Die Differenzen der entsprechenden Wellenzahlen der beiden Spectren sind sehr wechselnd, wachsen aber mit den Wellenzahlen selbst; sie liegen für die Mehrzahl der Linien zwischen 1500 und 3500. Die beiden ersten Triplets der Gruppe 4 bei Ca schliessen

sich den entsprechenden Gruppen von Sr unmittelbar an, im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Linien jedoch auf der rothen Seite.

Zuletzt wollen wir bemerken, dass die verschiedenen Liniengruppen immer verwickelter werden, wenn die Schwingungsdifferenzen abnehmen. Um die isolirten Linien der ersten Gruppe nicht zu nennen, sind die Doppellinien der Gruppe 2 die einfachsten, indem sie höchstens drei Linien enthalten. Unter den Triplets der Gruppe 3 scheint es einfache sowohl wie zusammengesetzte zu geben, in der Gruppe 4 sind dagegen alle bekannte Triplets ohne Zweifel zusammengesetzt. Uebrigens wechselt in dieser Gruppe der Bau der Triplets mehr als in den vorhergehenden.

8. Um die einander entsprechenden Linien leichter wiederzufinden, sind alle untersuchten Linien in der folgenden Tabelle nach den Wellenlängen der Ca-Linien geordnet.

Gruppe	Ca			Sr		
	λ	n	Beob.	λ	n	Beob.
III	6162,46	16227,29	K. R.	7070,4	14143,47	Rbg.
III	6122,46	16333,30	„	6878,5	14538,05	„
III	6102,99	16385,41	„	6791,1	14725,15	„
IV	—	—	—	5543,49	18039,18	K. R.
IV	5603,06	17847,39	„	5540,28	18049,62	„
IV	5601,51	17852,33	„	5535,01	18066,81	„
IV	5598,68	17861,35	„	5522,02	18109,31	„
IV	5594,64	17874,25	„	5504,48	18167,02	„
IV	5590,30	17888,13	„	5486,37	18226,99	„
IV	5588,96	17892,42	„	5481,15	18244,35	„
IV	5582,16	17914,21	„	5451,08	18344,99	„
IV	5270,45	18973,71	„	5257,12	19021,82	„
IV	5265,79	18990,50	„	5238,76	19088,49	„
IV	5264,46	18995,30	„	5229,52	19122,21	„
IV	5262,48	19002,45	„	5225,35	19137,47	„
IV	5261,93	19004,43	„	5222,43	19148,17	„
IV	5260,58	19009,31	„	5213,23	19181,97	„
IV	—	—	—	4892,868	20437,91	Rbg.
IV	4586,12	21804,92	„	4892,211	20440,66	„
IV	—	—	—	4869,396	20536,43	„
IV	4581,66	21826,15	„	4868,932	20538,39	„
IV	4578,82	21839,69	„	4855,267	20596,19	„
III	—	—	—	4974,475	20102,62	„
III	4456,81	22437,57	„	4971,816	20113,38	„
III	4456,08	22441,25	„	4968,097	20128,43	„
III	4454,97	22446,84	„	4962,405	20151,52	„
III	4435,86	22543,54	„	4876,234	20507,63	„
III	4435,13	22547,25	„	4872,658	20522,68	„

Gruppe	Ca			Sr		
	λ	n	Beob.	λ	n	Beob.
III	4425,61	22595,75	K. R.	4832,219	20694,43	Rbg.
III	4318,80	23154,58	„	4876,486	20506,57	„
III	4302,68	23241,33	„	4812,022	20781,28	„
III	4299,14	23260,47	„	4784,463	20900,99	„
III	4289,51	23312,68	„	4742,073	21087,82	„
III	4283,16	23347,25	„	4722,430	21175,54	„
IV	4253,9	23507,8	Th.	—	—	—
IV	4249,8	23530,5	„	—	—	—
IV	4247,5	23543,3	„	—	—	—
I	4226,91	23657,94	K. R.	4607,52	21703,65	K. R.
IV	4098,82	24397,27	„	4338,00	23052,10	„
IV	4095,25	24418,53	„	4319,39	23151,42	„
IV	4092,93	24432,37	„	4308,49	23209,99	„
III	3973,89	25164,26	„	4438,22	22531,56	„
II	3968,63	25197,61	„	4215,66	23721,08	„
III	3957,23	25270,20	„	4361,87	22925,95	„
III	3949,09	25322,29	„	4326,60	23112,84	„
II	3933,83	25420,51	„	4077,88	24522,54	„
II	3737,08	26758,86	„	4305,60	23225,57	„
II	3706,18	26981,96	„	4161,95	24027,20	„
III	—	—	—	4032,51	24798,45	„
III	3644,45	27438,98	„	4030,45	24811,13	„
III	—	—	—	3970,15	25187,96	„
III	3630,82	27541,99	„	3969,42	25192,60	„
III	3624,15	27592,68	„	3940,91	25374,85	„
III	3487,76	28671,70	„	—	—	—
III	3474,98	28777,14	„	—	—	—
III	3468,68	28829,41	„	—	—	—
III	3361,92	29744,91	„	3705,88	26984,14	„
III	—	—	—	3653,90	27368,02	„
III	3350,22	29848,79	„	3639,32	27372,36	„
III	3344,49	29899,92	„	3629,15	27554,66	„
III	3286,26	30429,72	„	3628,62	27558,69	„
III	3274,88	30535,47	„	3577,45	27952,87	„
III	3269,31	30587,49	„	—	—	—
III	3225,74	31000,64	„	3547,92	28185,53	„
III	3215,15	31102,75	„	3499,40	28576,33	„
III	3209,68	31155,75	„	3477,33	28757,70	„
II	3181,40	31432,70	„	3475,01	28776,90	„
III	—	—	—	3504,70	28533,11	„
II	3179,45	31451,98	„	3464,58	28863,53	„
III	3170,23	31543,45	„	3456,78	28928,66	„
III	3166,95	31576,12	„	—	—	—
II	3158,98	31655,79	„	3380,89	29578,01	„
III	3150,85	31737,47	„	3457,70	28920,96	„
III	3140,91	31837,91	„	3411,62	29311,59	„
III	3135,09	31897,01	„	3390,09	29497,74	„
III	3117,74	32074,51	„	—	—	—
III	3107,96	32181,29	„	—	—	—
III	3101,87	32238,55	„	—	—	—
III	—	—	—	3400,39	29408,39	„

Gruppe	Ca			Sr		
	λ	n	Beob.	λ	n	Beob.
III	3009,327	33230,02	Rld.	3366,43	29705,06	K. R.
III	3006,978	33255,98	„	3351,35	29838,72	„
III	3000,976	33322,49	„	3330,15	30028,68	„
III	2999,767	33335,92	„	3322,32	30099,45	„
III	2997,430	33361,91	„	3307,64	30233,04	„
III	2995,074	33388,16	„	3301,81	30286,42	„
IV	—	—	—	3200,4	31246,1	„
IV	—	—	—	3199,1	31258,8	„
IV	—	—	—	3190,1	31347,0	„
IV	—	—	—	3189,4	31353,8	„
IV	—	—	—	3182,4	31422,8	„
IV	—	—	—	3172,3	31522,9	„
II	2208,3	45283,7	E. V.	—	—	—
II	2197,6	45502,1	„	—	—	—
II	2133,0	46882,3	„	—	—	—
II	2123,0	47103,2	„	—	—	—
II	2112,9	47328,3	„	—	—	—
II	2103,2	47546,6	„	—	—	—

Die Mehrzahl der Wellenlängen sind nach Kayser und Runge (IV) angegeben.[1]) Bei dem zusammengesetzten ultravioletten Triplet der Gruppe 3 von Ca habe ich die vollständigeren Messungen von Rowland (Phil. Mag. (5) 36. p. 49—75) benutzt. Im Sr-Spectrum habe ich selbst eine vorläufige Durchmessung des Gebietes 5000—4700 vorgenommen. Ausser den schon bekannten Linien habe ich dabei gefunden, dass die Linie 4876,35 von Kayser und Runge doppelt ist. Die Componenten, von welchen die brechbarere ein wenig stärker ist als die andere, sind beide sehr leicht umkehrbar. Die Wellenlängen sind 4876,234 und 4876,486, deren Mittel 4876,36 dem angeführten Werthe genau entspricht. Auf die Correspondenz der Linien gestützt, hatte ich schon die beiden Componenten berechnet, ehe ich sie suchte, ebenso wie die übrigen neuen Linien. Die Linie 4974,475 besitzt ein specielles Interesse, weil sie die erste ist, welche ein viertes Glied der ersten zusammengesetzten Linie eines Triplets bildet. Durch diese Thatsache werden meine Ansichten vom Baue der zusammengesetzten Triplets bestätigt (Beiträge III, p. 638).

1) Bei den Linien 5588,96 und 3136,09, wo die Wellenlängen und Wellenzahlen bei Kayser und Runge nicht übereinstimmen, habe ich die Zahl benutzt, die mir die wahrscheinlich richtigste schien.

Diese Linie, die allzu schwach erscheint, um photographirt zu werden, tritt nur in den Augenblicken hervor, wo sich der Glanz des electrischen Bogens plötzlich erhöht. Das einfache Triplet von Sr im Rothen, das erste bekannte Glied der scharfen Gruppe dieses Grundstoffes, ist schon früher von Huggins gemessen worden, die Wellenlängen (7108, 6885, 6790), die er gefunden hat, liegen aber von den wahren Werthen zu fern, um ihre gegenseitigen Beziehungen erkennen zu können. Die vorläufigen Messungen, die ich gegeben habe, mögen gegenwärtig genügen, um die Zusammengehörigkeit der fraglichen Linien feststellen zu können.

Zählen wir alle Linien, die in den Spectren von Ca und Sr gemessen sind, und diejenigen, deren Correspondenz ausser Zweifel gestellt ist, so finden wir, dass eine ziemlich bedeutende Anzahl noch übrig bleibt. Unter diesen Linien müssen wir zuerst diejenigen suchen, welche der Serie von Mg entsprechen, die ich früher (Beiträge I) erwähnt habe. Uebrigens gehören die Linien, die in das System noch einzureihen sind, grösstentheils den äussersten Gebieten der untersuchten Spectren an, was Anlass zur Vermuthung gibt, dass die bisherigen Bestimmungen unvollständig sind, und dass man neue Gesichtspunkte für die Untersuchung gewinnen kann, wenn man z. B. das äusserste ultraviolette Gebiet näher durchforscht und wechselnde Methoden beim Hervorrufen der Spectren anwendet.

Unter den Ergebnissen der vorausgehenden Untersuchungen scheint besonders hervorzuheben zu sein, dass sie die Gründe vermehrt haben, welche für ein einziges System von Schwingungen sprechen, sowie auch für die Möglichkeit, alle Linien eines Spectrums in eine einzige Formel zusammenfassen zu können, im Gegensatz zur Ansicht von einer Mischung von Spectren, welche Molecülen verschiedener Temperaturen gehören würden.

Es scheint sehr wahrscheinlich, dass es bei jedem Grundstoffe nur ein einziges Spectrum gibt, während die Intensitäten der Serien und der speciellen Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Obertöne eines Klanges wechseln können.

---

10. *Temperatur und Entropie der Strahlung; von Willy Wien.*

Fast jede Art von Strahlung kann aus dem Wärmevorrath fester Körper hergestellt werden und enthält, auch wenn sie sich im freien Aether befindet, in Räumen von endlicher Ausdehnung eine endliche Energiemenge, weil die Geschwindigkeit ihrer Fortpflanzung nicht unendlich gross ist. Sie muss deshalb auch unabhängig von der Quelle, aus der sie stammt, den Gesetzen der Wärmetheorie unterworfen sein. Wenn man demnach Strahlung betrachtet, von der man weiss, dass sie auch nur von der Wärme erzeugt werden kann, und die sich ausserdem im Wärmegleichgewicht befindet, so muss sie thermodynamisch vollständig aus ihrem Volumen, der Dichtigkeit der Energie und ihren Eigenschaften bestimmt sein, ohne dass die Körper, die sie ausgesandt haben, irgendwie in Frage kommen. Sobald ein abgegrenztes Quantum Strahlung, das sich im Gleichgewicht befindet, wo kein Energieaustausch mehr stattfinden kann, als bekannt gegeben ist, und man sich überzeugt hat, dass alle vorhandenen Strahlen auch durch Wärme erzeugt werden können, müssen sich auch Temperatur und Entropie bestimmen lassen.

Aus dieser Betrachtung hat man nur sehr wenig auszuschliessen, nämlich Hertz'sche Schwingungen und Kathodenstrahlen, wenn diese überhaupt Schwingungen sind.

Auf die Nothwendigkeit dieser Untersuchungen und die Einführung des Temperaturbegriffes für die Strahlung ist bereits von Hrn. E. Wiedemann hingewiesen worden[1]), der auch darauf aufmerksam macht, dass der Strahlung, die von wärmeren Körpern herrührt, eine entsprechende höhere Temperatur zugeschrieben werden muss.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Temperatur der Strahlung nur aus ihrem Zustande zu bestimmen, auch wenn sie uns vollkommen losgelöst von den Körpern, die sie erregt

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 447. 1888; **38.** p. 487. 1889.

haben, gegeben ist. Die Möglichkeit hierzu wird uns durch eine Folgerung aus dem Kirchhoff'schen Satze geboten:

Wenn wir einen leeren Raum mit Körpern von beliebiger Beschaffenheit aber endlichem Absorptionsvermögen für alle Strahlen vollständig einhüllen und die Hülle auf gleicher Temperatur halten, so ist in dem Hohlraume nach Herstellung des Gleichgewichts eine solche Strahlung vorhanden, als ob die umgebenden Wände vollkommen schwarz wären; sie hängt also nur von der Temperatur, nicht von der Beschaffenheit der Körper ab.

Die Strahlung eines schwarzen Körpers ist hiernach der Zustand des stabilen Wärmegleichgewichtes, jede Strahlung von anderer Beschaffenheit wird bei einer solchen Anordnung *von selbst* in die eines schwarzen Körpers verwandelt. Sobald dieser Zustand eingetreten ist, findet zwischen den festen Körpern und dem Hohlraume kein Wärmeaustausch mehr statt. Wir müssen demnach dieser Strahlung dieselbe Temperatur wie den anliegenden Wänden beilegen.

Die Definition der Strahlung des schwarzen Körpers als Zustand des stabilen Wärmegleichgewichtes scheint mir erhebliche Vorzüge vor der ursprünglichen zu besitzen. Diese muss einen Körper als möglich annehmen, der alle auffallenden Strahlen absorbirt. Die physikalische Bedingung hierfür ist dann aber, dass dieser Körper für Strahlen jeder Wellenlänge dieselbe Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat, wie der leere Raum, eine Forderung, die nach den neueren Anschauungen über Dispersion bei keinem Körper erfüllt ist. Nach diesen Festsetzungen können wir dann die Gleichgewichtszustände betrachten, als ob die Strahlung von vollkommen schwarzen Körper herrührt. Dadurch wird die Behandlung oft sehr vereinfacht und wir wollen demnach auch die Bezeichnung beibehalten.

§ 1. Eigenschaften des Gleichgewichtes der Strahlung. Vollkommene und zerstreuende Spiegel. Zustände labilen Gleichgewichtes.

Als Eigenschaften der Strahlung schwarzer Körper wurde schon von Kirchhoff abgeleitet, dass sie keine Vorzugsrichtungen in Bezug auf die strahlende Oberfläche oder die Polarisation haben kann. Ich habe in einer früheren Arbeit hieraus

das bekannte Cosinusgesetz gefolgert.[1]) Es folgt ferner, dass diese Strahlung sich zwischen zwei unendlichen Ebenen von gleicher Temperatur herstellen muss und dass die Ausstrahlung jeder die Hälfte der an irgend einer Stelle vorhandenen Strahlung liefert.

Wenn der oben betrachtete Hohlraum nur theilweise von strahlenden Flächen, im übrigen von Spiegeln umgeben ist, so ändert dies an der Energievertheilung nichts, wenn die Spiegel die auffallenden Strahlen vollkommen zerstreut zurückwerfen. Denn es werden die warmen Körper solange Energie aussenden, bis in jedem irgendwie gerichteten Strahlenbündel überall gleichviel Energie nach beiden Seiten fliesst. In einzelnen Fällen ist dies auch noch der Fall, wenn die Spiegel vollkommen regelmässig spiegeln. Es sei z. B. ein rechtwinkeliges Parallelepipedon gegeben, dessen Seitenwände ab und dc strahlen, während die anderen regelmässig spiegeln. Der Einfluss der Seitenwände ist dann so, als ob bei fehlendem bc z. B. eine strahlende Fläche bb' vorhanden wäre. Die Summe aller Spiegelungen liefert das Ergebniss, als ob ab und dc sich ins unendliche erstreckten. Wie wir gesehen haben, stellt sich dann die Strahlung eines schwarzen Körpers her. Es ist aber ein wesentlicher Unterschied vorhanden, je nachdem die Spiegel zerstreut oder regelmässig spiegeln, den man übrigens so festhalten kann, dass in der unmittelbaren Nähe strahlender Körper und zerstreuender Spiegel der Zustand ein anderer ist, als in endlicher Entfernung von diesen oder an regelmässigen Spiegeln. Man erkennt dies leicht, wenn man bedenkt, dass die Vorgänge an zwei benachbarten Punkten strahlender Flächen oder zerstreuender Spiegel vollkommen unabhängig von einander sind, während in endlicher Entfernung von diesen an jeder Stelle zwar die ganze Mannigfaltigkeit der Veränderungen an der strahlenden Fläche den Zustand bestimmt, aber ein benachbarter Punkt in demselben Moment nur einen unendlich wenig

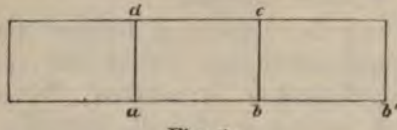


Fig. 1.

1) W. Wien, Wied. Ann. **45**. p. 712. 1892.

verschiedenen Zustand erhalten kann. Im ersten Fall wird der Zustand durch eine *nicht differenzirbare*, im zweiten durch eine *differenzirbare* Function des Ortes dargestellt. Allerdings würden Aenderungen im Gleichgewichtszustande sich hier nicht durch Functionen ausdrücken lassen, die nach der Zeit differenzirbar wären. Im Zustande des Gleichgewichts würden beide Arten des Zustandes thermodynamisch vollkommen gleichwerthig sein, weil man sie ohne weiteres in einander überführen kann.

Andere Gleichgewichtszustände sind bei anderer Anordnung der Spiegel denkbar. Es sei ab der Durchschnitt einer kreisförmigen, strahlenden Ebene. Um die Mitte der Scheibe sei eine Halbkugel gelegt, die innen vollkommen spiegeln soll. Alle Strahlen, die von dem Körper ausgehen, werden dann zu ihm zurückgeworfen. Auf diese Weise kann auch ein Gleichgewicht der Energie eintreten, ohne dass die Dichtigkeit der Energie überall die der Temperatur der strahlenden Platte und dem stabilen Gleichgewichte entsprechende wäre. Dieser Zustand des Gleichgewichtes wird sofort gestört, sobald ein Theil der Kugelfläche nicht mehr regelmässig spiegelt oder ein fremder Körper in den Hohlraum gebracht wird. Da das Gleichgewicht hier ohne gleichwerthige Arbeitsleistung gestört werden kann, sind wir berechtigt es als *labil* zu bezeichnen. Auch in diesem Falle kann die Platte ab von beliebiger Beschaffenheit sein, wenn sie nur bei der Herstellung der Strahlung für jede Wellenlänge endliches Absorptionsvermögen besass; denn jedes von ab ausgehende Strahlenbündel wird solange hin- und hergeworfen, bis es völlig absorbirt ist, es muss deshalb in der entgegengesetzten Richtung ebensoviel Energie gehen. Sobald das Gleichgewicht hergestellt ist, kann die strahlende Scheibe durch einen vollkommenen Spiegel ersetzt werden, ohne dass an der Strahlung etwas geändert würde.

Fig. 2.

Auch jede andere Abweichung einer im Gleichgewicht befindlichen Strahlung von der eines schwarzen Körpers kann nur als in labilem Gleichgewicht befindlich betrachtet werden; denn sie lässt sich ohne angebbare Arbeitsleistung in den Zustand stabilen Gleichgewichts überführen. Hat sie irgend-

welche Vorzugsrichtungen, so genügt hierzu ein diffuser Schirm; Abweichungen in der Farbenzusammensetzung sind durch einen strahlenden Körper von der Temperatur, die der gegebenen Dichtigkeit der Energie entspricht ohne Arbeitsleistung auszugleichen.

§ 2. Bestimmung der Temperatur gegebener, im Gleichgewicht befindlicher Strahlung. Maximum der aus Strahlung zu gewinnenden Arbeit.

Die in der Form von Strahlung vorhandene Wärme unterscheidet sich von der in festen Körpern befindlichen dadurch, dass sie sich als eine Mischung von Energie verschiedener Eigenschaften erweist, die wir durch passende Apparate nachweisen können. Diese Bestandtheile sind unabhängig von einander, denn wir können Strahlung herstellen, die nur die einzelnen enthält. Dadurch sind wir genöthigt, jedem einzelnen Bestandtheile der Strahlung schwarzer Körper die Temperatur des Gesammtsystems zuzuschreiben.

Nur auf diese Weise lässt sich auch die Bedingung befriedigen, dass bei Gleichheit der Temperatur kein Wärmeaustausch stattfinden darf. Wenn wir z. B. in einem geschlossenen Raume mit spiegelnden Wänden Strahlung im stabilen Gleichgewicht haben, und in einem anliegenden vollkommen zerstreute Strahlung von anderer Farbenzusammensetzung, so ist Gleichgewicht zwischen beiden Strahlungen erst dann möglich, wenn sie sich vollkommen vermischt haben, sodass jede einzelne homogene Farbe in beiden Räumen gleiche Dichtigkeit hat. Es muss die Gleichheit der Dichtigkeit jeder Farbe bestehen, wenn Gleichgewicht vorhanden sein soll. Wir müssen also jeder einzelnen Farbe, die in der Strahlung des schwarzen Körpers vorkommt, die Temperatur dieser Strahlung beilegen. Jeder andern gegebenen homogenen Farbe zerstreuter Richtung haben wir demnach die Temperatur zuzuschreiben, die die Strahlung eines schwarzen Körpers hat, wenn sie die betreffende Farbe in gleicher Dichtigkeit enthält. Denn nur dann ist die Energie dieser Farbe bei beiden im Gleichgewicht. Diese Bestimmung der Temperatur ist eindeutig, weil es nur eine Temperatur gibt, bei der die Strahlung eines schwarzen Körpers eine gegebene Farbe in bestimmter

Dichtigkeit besitzt. Strahlung gemischter Farbe ist im allgemeinen aufzufassen als ein System von Energie verschiedener Temperatur; ihre Ueberführung in die Farbenzusammensetzung der Strahlung eines schwarzen Körpers ist demnach der Ausgleich dieser verschiedenen Temperaturen.

Wir sind jetzt im Stande, das Maximum der Arbeit zu berechnen, das aus gegebener zerstreuter Strahlung gewonnen werden kann, während der Rest seine Farbenzusammensetzung ändert, wenn wir die Energievertheilung im Spectrum eines schwarzen Körpers als bekannt voraussetzen. Wenn wir diese Vertheilung graphisch auftragen, sodass die Wellenlängen die Abscissen, die zugehörige Dichtigkeit der Energie φ die Ordinaten bilden (wo dann $\varphi\, d\lambda$ die Dichtigkeit der Energie ist, deren Farbe zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt), so muss die gewonnene Curve mindestens ein Maximum zeigen, weil die Energie sowohl für $\lambda = 0$ als für $\lambda = \infty$ verschwindet. Erfahrungsmässig gibt es nur ein Maximum. Wir werden später beweisen, dass die Curven für verschiedene Temperaturen sich nicht schneiden dürfen. Wir betrachten nun die Curve der Energievertheilung für eine bestimmte Temperatur.

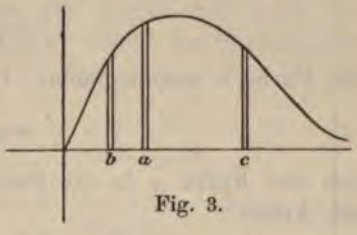


Fig. 3.

Alle homogenen Farben, die wir aus der von der Curve eingeschlossenen Fläche ausschneiden, haben gleiche Temperatur. Nehmen wir ein schmales Stück a auf der vom Maximum der Curve nach den kürzeren Wellenlängen gelegenen Seite. Wenn ein gleich breites Stück b von kürzerer Wellenlänge ausgeschnitten wird, so wird, wie ohne weiteres ersichtlich, diese Farbe eine höhere Temperatur haben müssen, wenn die Ordinate über b die Höhe von a haben soll, wenn also beide Farben gleiche Dichtigkeit besitzen. Wollen wir, dass beide Farben in gleicher Weise homogen sind, so muss die Breite a und b einen bestimmten Theil der Wellenlängn ausmachen. Es müssen sich dann verhalten $a/b = \lambda_a/\lambda_b$, wo λ_a und λ_b die zugehörigen Wellenlängen bezeichnen. Hierdurch würde eine weitere Steigerung der Temperatur von b erforderlich sein. Umgekehrt würde jeder Farbe zwischen a und dem

Maximum bei gleicher Dichtigkeit tiefere Temperaturen zukommen, ebenso auf der anderen Seite des Maximums bis zu einer Stelle c, wo die Temperaturen gleich sind und die durch die Gleichung $c\varphi_c = a\varphi_a$ oder $\lambda_c\varphi_c = \lambda_a\varphi_a$ bestimmt ist. Darüber hinaus nimmt dann die Temperatur wieder zu.

Sei nun die absolute Temperatur, bei der die Dichtigkeit von b gleich $b\varphi_b$ ist, gleich ϑ_1, die von a gleich ϑ_0, so ist bei einer irgendwie vorgenommenen Verwandlung der Farbe b in a, bei constant gehaltener Dichtigkeit aus der Volumeneinheit der Strahlung höchstens das Arbeitsquantum

$$b\varphi_b \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1}$$

zu gewinnen, wie aus den bekannten Grundsätzen der Wärmetheorie folgt. Dabei hat die Menge

$$b\varphi_b \frac{\vartheta_0}{\vartheta_1}$$

die Farbe a angenommen. Umgekehrt muss, um die Menge

$$a\varphi_a \frac{\vartheta_0}{\vartheta_1}$$

von der Farbe a in die Farbe b zu verwandeln, mindestens die Arbeit

$$a\varphi_a \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1}$$

geleistet und in Strahlung der Farbe b umgesetzt werden. Bei der Verwandlung von Strahlung gemischter Farbe muss die Veränderung jeder einzelnen verfolgt werden. Sei $\varphi_1(\lambda)$ eine beliebig gegebene Energievertheilung, sodass

$$\psi = \int_0^\infty \varphi_1 \, d\lambda$$

die Dichtigkeit der Gesammtstrahlung bezeichnet. Verwandeln wir diese in eine Strahlung mit der Energievertheilung $\varphi_2(\lambda)$, so ist für jede Farbe die gewinnbare Arbeit

$$\varphi_1 \, d\lambda \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1}, \tag{1}$$

wo ϑ_0 sich aus $\varphi_2(\lambda)$ ergiebt. Also im ganzen

$$A = \int_0^\infty \varphi_1 \, d\lambda \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_2}.$$

Ist die zweite Energievertheilung die eines schwarzen Körpers, so wird ϑ_0 constant, also

$$(2) \quad \begin{cases} A = \int_0^\infty \varphi_1 \, d\lambda - \vartheta_0 \int_0^\infty \frac{\varphi_1 \, d\lambda}{\vartheta_1} \\ \quad = \psi - \vartheta_0 \int_0^\infty \frac{\varphi_1 \, d\lambda}{\vartheta_1} \end{cases}$$

Dies ist der allgemeine Ausdruck für das Maximum der Arbeitsleistung, die aus der Volumeneinheit gewonnen werden kann, wenn eine beliebige Farbenmischung mit zerstreuten Richtungen in den Zustand des stabilen Wärmegleichgewichtes übergeht.

Ausser den Unterschieden in der Farbe sind noch die Verschiedenheiten zu berücksichtigen, welche bei Strahlungen bestimmter Richtungen auftreten. Wir sahen bereits, dass in der Strahlung schwarzer Körper keine Vorzugsrichtungen vorhanden sein können, dass aber doch Zustände mit bevorzugten Richtungen sich im Gleichgewicht zu halten vermögen. Zahlreiche Folgerungen aus den Regeln der Strahlenbrechung und dem zweiten Hauptsatze sind bereits von Hrn. v. Helmholtz gezogen und haben wichtige Gesetze für die Helligkeit der Strahlen ergeben.

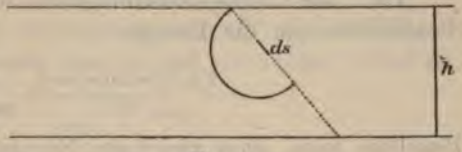


Fig. 4.

Wir betrachten nun die Strahlung eines schwarzen Körpers, wie sie sich zwischen zwei unendlich ausgedehnten strahlenden Ebenen gleicher Temperatur herstellt. Durch ein Flächenelement ds, das zwischen beiden liegt, fliesst gleichviel Energie in jeder Richtung unabhängig von der Richtung der Normalen von ds. Denn wenn es selbst strahlte, so würde die ausgesandte Energie unabhängig von dieser Richtung sein, dabei müsste es aber ebensoviel erhalten; es darf also auch diese nicht von der Richtung abhängen. Es ist für die Richtung der Strahlung vollkommen gleichgültig ob ds ganz durchlässig ist, theilweise oder vollständig reflectirt, oder selbst

strahlt. Immer sendet es durch eine Halbkugel um seinen Mittelpunkt die Energie

$$\varepsilon\, ds \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} d\gamma\, d\alpha \sin\alpha \cos\alpha = \pi\, \varepsilon\, ds,$$

wo ε nur von der Temperatur der strahlenden Platten abhängt. $\pi\,\varepsilon$ ist dann das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers nach der Definition Kirchhoff's. Um die Dichtigkeit der Energie zu erhalten, betrachten wir den Zwischenraum der beiden Ebenen, die den Abstand h haben mögen. Die Flächeneinheit jeder Ebene sendet unter dem Neigungswinkel α gegen die Normale die Energie $2\,\pi\,\varepsilon\, d\alpha \sin\alpha \cos\alpha$ aus. Jedes Strahlenbündel dieser Richtung durcheilt die Länge $h/\cos\alpha$ bis es von der gegenüberstehenden Ebene absorbirt wird.

Ist c die Lichtgeschwindigkeit, so befindet sich in diesen Strahlenbündeln die Energie

$$\frac{2\,\pi\,\varepsilon\, d\alpha \sin\alpha \cos\alpha}{c} \frac{h}{\cos\alpha}.$$

Beachtet man, dass gleichviel Energie hin- und hergeht und dividirt durchs Volumen, so ist die Dichtigkeit

$$\psi = \frac{4\,\pi\,\varepsilon}{c} = \frac{4\,e}{c}.$$

Betrachtet man nun *begrenzte* Strahlenkegel z. B. bei der Abbildung durch Linsen, so folgt aus bekannten Sätzen, dass die Oeffnung des Strahlenkegels der Grösse des Bildes immer entspricht, sodass der engere Kegel, der dem grössern Bilde gehört, dafür so viel weniger von den ausgesandten Strahlen umspannt. Es strömt dann gleichviel Energie zwischen beiden Bildern hin und her, wenn beide gleiche Temperatur haben. Es geht hieraus hervor, dass die Grösse der Kegelöffnung und die Dichte der Energie, die in dem Kegel fliesst, einer bestimmten Temperatur entspricht und dass man mit einem solchen Strahlenkegel nur eine bestimmte höchste Temperatur erzeugen oder unterhalten kann, weil bei jeder Steigerung über das Maximum der Betrag der rückwärtsfliessenden Energie überwiegt.

Der Energie, die in einem solchen begrenzten Strahlenkegel hin- und hergeht, muss also die Temperatur des strahlenden Körpers zugeschrieben werden, weil wir sie so concentriren können, dass sie diese Temperatur erzeugt. Dabei muss aber vorausgesetzt werden, dass keine Zerstreuung des Lichtes auf seinem Wege vorkommt. Eine Folge dieser Festsetzung ist, dass bei regelmässiger Anordnung der Strahlenrichtung die Energie eine hohe Temperatur besitzen kann, selbst wenn ihre Dichtigkeit viel kleiner ist, als bei der Strahlung schwarzer Körper. Man kann deshalb mit der directen Sonnenstrahlung sehr hohe Temperaturen erzeugen, während dem zerstreuten Tageslichte eine viel niedrigere Temperatur zukommt, obwohl beide aus derselben Quelle stammen. Es sei (Fig. 2) ds ein Element der Kugelfläche, das senkrecht über der Mitte der strahlenden Scheibe ab liegt, α_1 sei der Divergenzwinkel der von dieser Stelle der Kugel zurückkommenden Strahlen. Ein Element ds' von ab sendet ds die Energiemenge $\varepsilon ds ds' \cos^2\alpha_1/r^2$ zu, wo r die Entfernung zwischen ds und ds', α_1 der Winkel ist, den r mit der Normalen von ds und ds' bildet. Nun ist

$$ds' = \frac{2\pi r^2 \sin\alpha_1}{\cos\alpha_1} d\alpha_1,$$

die gesammte von ab nach ds gestrahlte Energie ist

$$2\pi\varepsilon ds \int_0^a \sin\alpha_1 \cos\alpha_1 d\alpha_1 = \pi\varepsilon ds \sin^2\alpha = e\, ds \sin^2\alpha.$$

Wenn man die Dichtigkeit der Energie in der Nähe von ds erhalten will, betrachtet man ein unendlich kleines über ds errichtetes rechtwinkeliges Parallelepiped mit der Höhe h. In diesem befindet sich die Energie

$$\frac{2ds}{c} \cdot 2\pi\varepsilon \int_0^a \sin\alpha_1 \cos\alpha_1 d\alpha_1 \frac{h}{\cos\alpha_1} = \frac{4 ds \pi \varepsilon h}{c}(1-\cos\alpha),$$

also ist die Dichtigkeit

$$\psi_a = \frac{4e}{c}(1-\cos\alpha) \quad \text{oder} \quad \psi_a = \psi(1-\cos\alpha).$$

Da wir ψ auch in seiner Abhängigkeit von der Temperatur als bekannt voraussetzen, so gestattet die Gleichung

$$\psi = \frac{\psi_a}{1-\cos\alpha} \tag{3}$$

bei gegebenem α und ψ_a die Temperatur zu bestimmen. Es ist wohl zu beachten, dass bei der Abbildung Object und Bild beliebig klein gemacht werden können, sodass diese Bestimmung der Temperatur für jeden Strahlenkegel gilt. Doch muss der Strahlengang derartig sein, dass die Beugung des Lichtes zu vernachlässigen ist. Beugung wirkt immer zerstreuend auf die Richtung der Strahlen und stellt also Vorgänge dar, die nicht umkehrbar sind. Wenn α sehr klein wird, kommen wir auf den Fall der Elementarkegel. Hier treffen alle Strahlen die Halbkugel nahe senkrecht und es sind keine seitlich kreuzenden Strahlen in endlicher Entfernung vom Mittelpunkte der Kugel vorhanden. Wir sehen aus der Gleichung (3), dass dann die Temperatur bei endlicher Dichtigkeit der Strahlung unendlich gross im Vergleich zur Temperatur der Strahlung eines schwarzen Körpers von gleicher Dichtigkeit wird. Die Verwandlung derart regelmässiger Strahlung in solche mit zerstreuten Richtungen entspricht einer Erniedrigung der Temperatur und ist deshalb nicht ohne weiteres umkehrbar. Sie kann demnach aber als Compensation für die Gewinnung von Arbeit aus Strahlung dienen. Das Maximum der Arbeit, die aus Strahlung bestimmter Richtung gewonnen werden kann, während der Rest zerstreut wird, gibt wieder der Bruch $(\vartheta_1 - \vartheta_0)/\vartheta_1$, wo die ϑ auf die angegebene Weise zu bestimmen sind.

Bisher ist die Strahlung immer als unpolarisirt angenommen worden. Der volle Einfluss der Polarisation kann nur bei Strahlen zur Geltung kommen, die in einem schmalen Bündel sehr nahe dieselbe Richtung haben, wie wir sie bei kleinem Winkel α oben erreichen konnten. Dann ist der Einfluss der Polarisation so, dass ein polarisirtes Strahlenbündel dieselbe Temperatur wie ein unpolarisirtes besitzt, das die doppelte Dichtigkeit der Energie besitzt. In der That wird ein linear polarisirtes Strahlenbündel durch ein passend angeordnetes polarisirendes Prisma vollständig hindurchgehen und auf einen strahlenden Körper s fallen, während von den reciproken Strahlen von s nur die Hälfte den Weg der polarisirten Strahlen zurücklegen, während die anderen von dem polarisirenden Prisma in eine andere Richtung gelenkt werden. Strahlen gleicher Polarisation legen dagegen

nach beiden entgegengesetzten Richtungen denselben Weg zurück.

Die Reciprocität des Strahlenganges hört, wie von Hrn. v. Helmholtz[1]) bemerkt ist, auf, sobald die Drehung der Polarisationsebene durch magnetische Kräfte erfolgt. Es gehe natürliches paralleles Licht, und zwar in der Zeiteinheit die Energiemenge q, durch ein Nicol'sches Prisma 1, wobei der total reflectirte Strahl nicht absorbirt, sondern wieder durch einen Spiegel zurückgeworfen werde. Die ganzen Vorrichtungen einschliesslich der die Strahlen aussendenden Körper sind in einer adiabatischen Hülle zu denken. Die Anordnung kann genau so gedacht werden, wie sie sich Kirchhoff in seiner bekannten Abhandlung über das Verhältniss von Emission und Absorption vorstellt. Es ist deshalb nicht nöthig, näher darauf einzugehen. Die durchgehenden Strahlen gehen weiter durch ein nicht absorbirendes Medium, in dem durch magnetische Kräfte die Polarisationsebene um einen Winkel α gedreht werde. Dann gehen sie weiter durch ein zweites Nicol'sches Prisma 2, dessen Hauptschnitt mit dem des ersten einen Winkel ε bilde. Die hier total reflectirten Strahlen sollen wieder in der Richtung ihrer Ankunft zurückgeworfen werden. Dann geht durch das Prisma 2 die Energie $(q/2)(\cos^2(\varepsilon-\alpha))$, alles übrige geht wieder zurück. Lassen wir nun bei derselben Anordnung umgekehrt dieselbe Lichtmenge auch an der anderen Seite einfallen, so gelangt die Menge $(q/2)(\cos^2(\varepsilon+\alpha))$ durch das erste Prisma 1. Dabei ist von den Reflexionen an der Grenze der durchsichtigen Medien abgesehen, weil diese durch passende Wahl derselben beliebig herabgedrückt werden können.

Zwei gleichtemperirte Körper würden sich hier nicht gleichviel Wärme zustrahlen. Der bei 1 liegende Körper erhielte

$$q - \frac{q}{2}\left(\cos^2(\varepsilon - \alpha) - \cos^2(\varepsilon + \alpha)\right),$$

der bei 2 die Menge

$$q + \frac{q}{2}\left(\cos^2(\varepsilon - \alpha) - \cos^2(\varepsilon + \alpha)\right).$$

---

1) v. Helmholtz, Wiss. Abh. 2. p. 136.

Der Unterschied $q\left(\cos^2(\varepsilon-\alpha)-\cos^2(\varepsilon+\alpha)\right)$ erreicht seinen grössten Werth bei constantem α, wenn $\varepsilon=(\pi/4)$ ist. Er ist dann $q\sin 2\alpha$. Für $\alpha=(\pi/4)$ erhält dann 2 dreimal soviel Energie als 1.

Wir können durch diese Anordnung aber auch Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen lassen, wenn nämlich 2 eine höhere Temperatur ϑ_2 besitzt, als die Temperatur ϑ_1 von 1. Hier denken wir uns die Anordnung so, dass zwei gleiche Systeme, wie die Fig. 2 darstellt, einander in passender Entfernung gegenüberstehen, wo die strahlenden Körper verschiedene Temperatur haben. Die Körper seien sehr klein, sodass die Divergenzwinkel der von der Kugel reflectirten Strahlen klein sind. Oeffnen wir jetzt die Kugelflächen durch zwei gegenüberstehende Segmente, deren Axe die Verbindungslinie der strahlenden Körper ist, so können wir die austretenden Strahlen durch zwei Linsen so lenken, dass die Strahlen des einen den anderen treffen, während die Strahlen zwischen den Linsen nahe parallel laufen. Die Linsen werden als unendlich dünn angesehen. Denken wir uns an Stelle des Körpers 2 eine spiegelnde Kugelfläche, deren Mittelpunkt in der Mitte der diesem Körper zunächstliegenden Linse liegt, so werden alle von 1 ausgehenden Strahlen zunächst wieder die Linse treffen und so nach 1 zurückgelangen. Durch ähnliche Vorrichtungen können wir alle durch die polarisirenden Prismen abgelenkten Strahlen wieder an die Ausgangsstelle zurückführen. Sei $2f(\vartheta_1)$ die in der Zeiteinheit von 1 in unserer Richtung ausgehende Energie, $2f(\vartheta_2)$ die von 2 ausgestrahlte.

Es erhält dann

2 die Menge $f(\vartheta_1)\cos^2(\varepsilon-\alpha)+f(\vartheta_2)\sin^2(\varepsilon+\alpha)+f(\vartheta_2)$
1 die Menge $f(\vartheta_2)\cos^2(\varepsilon+\alpha)+f(\vartheta_1)\sin^2(\varepsilon-\alpha)+f(\vartheta_1)$.

2 sendet in unserer Richtung $2f(\vartheta_2)$ aus, es erhält also in der Zeiteinheit den Ueberschuss

$$\mathfrak{U}=f(\vartheta_1)\cos^2(\varepsilon-\alpha)-f(\vartheta_2)\cos^2(\varepsilon+\alpha)$$

und für $\varepsilon=(\pi/4)$

$$\mathfrak{U}=\frac{f(\vartheta_1)}{2}(\cos\alpha+\sin\alpha)^2-\frac{f(\vartheta_2)}{2}(\cos\alpha-\sin\alpha)^2.$$

Das Wärmequantum $\mathfrak{U}$ geht von der Temperatur ϑ_1 zur

Temperatur ϑ_2 über. Es ist dies im Clausius'schen Sinne eine negative Verwandlung, deren Verwandlungswerth

$$-\mathfrak{U}\left(\frac{1}{\vartheta_1}-\frac{1}{\vartheta_2}\right)$$

ist. Legen wir ϑ_2 fest, so sehen wir, dass die Grösse

$$\mathfrak{U}\left(\frac{1}{\vartheta_1}-\frac{1}{\vartheta_2}\right)$$

für $\vartheta_1=\vartheta_2$ verschwindet, andererseits bei abnehmendem ϑ_1 ebenfalls durch einen Werth Null gehen muss, weil $f(\vartheta_1)$ kleiner wird. Diese Grösse muss also ein Maximum für einen bestimmten Werth ϑ_1 haben. Es folgt aus der Gleichung

$$\frac{d\mathfrak{U}}{d\vartheta_1}\left(\frac{1}{\vartheta_1}-\frac{1}{\vartheta_2}\right)-\frac{\mathfrak{U}}{\vartheta_1^2}=0,$$

$$\frac{df(\vartheta_1)}{d\vartheta_1}\left(\frac{1}{\vartheta_1}-\frac{1}{\vartheta_2}\right)-\frac{f(\vartheta_1)}{\vartheta_1^2}+\frac{f(\vartheta_2)}{\vartheta_1^2}\left(\frac{\cos\alpha-\sin\alpha}{\cos\alpha+\sin\alpha}\right)^2=0.$$

Sobald $f(\vartheta)$, ϑ_2, α gegeben sind, lässt sich hiernach das Maximum des Verwandlungswerthes berechnen.

Für $\alpha=(\pi/4)$ hat $\mathfrak{U}=f(\vartheta)$ seinen grössten Werth. Nehmen wir noch für $f(\vartheta)$ das von Boltzmann für die Strahlung schwarzer Körper theoretisch begründete Stefan'sche Strahlungsgesetz, nämlich $f(\vartheta)=c\,\vartheta^4$, wo c constant ist, so wird, da für $\alpha=(\pi/4)$ [1]),

$$\cos\alpha-\sin\alpha=0, \qquad \mathfrak{U}=c\,\vartheta_1^4.$$

Es ergiebt sich also das Maximum aus der Gleichung

$$3\,\vartheta_1^2-\frac{4\,\vartheta_1^3}{\vartheta_2}=0, \quad \text{also} \quad \vartheta_1=\frac{3}{4}\,\vartheta_2.$$

Die Grösse

$$-\mathfrak{U}\left(\frac{1}{\vartheta_1}-\frac{1}{\vartheta_2}\right)$$

wird hiernach

$$=-\frac{27}{256}\cdot c\,\vartheta_2^3.$$

Da dieser Verwandlungswerth negativ ist, so muss ihm irgend ein mindestens gleicher zur Seite stehen. Es muss bei der

1) Für beliebige Werthe von α ergiebt sich die Normalform der Gleichung fünften Grades in Bezug auf ϑ_1, die durch elliptische Modulfunctionen verhältnissmässig einfach auflösbar ist. Da aber der Grenzfall für $\alpha=(\pi/4)$ von wesentlichem Interesse ist, so soll auf die allgemeine Gleichung nicht näher eingegangen werden.

Wirkung des Magneten auf das Licht irgend eine Entropievermehrung vorhanden sein. Es mag dahingestellt bleiben, ob eine Erwärmung des magnetischen Mediums auf Kosten der magnetischen Energie allein oder mit gleichzeitiger Inanspruchnahme des Energiewerthes der Strahlung als Compensation auftritt. Die am nächsten liegende Annahme scheint mir zu sein, dass das Licht die vorhandene Magnetisirung des Mediums zerstört und die magnetische Energie in Wärme verwandelt. Bei äusserlich constant gehaltenen magnetischen Kräften wird die Magnetisirung immer wieder erneuert, in ähnlicher Weise, wie die nach dem Ohm'schen Gesetz zerstörten electrischen Kraftlinien durch die electromotorische Kraft constant gehalten werden. Da mit zunehmendem ϑ_2 der Verwandlungswerth stark wächst, so müsste ein derartiger Einfluss von der Intensität des durchgehenden Lichtes abhängen. Die bisherigen Experimente sind auf diese Frage noch nicht gerichtet worden.

Die Theorien, welche über die magnetische Drehung der Polarisationsebene bisher aufgestellt sind, vermögen ebenfalls keinen Aufschluss zu geben.[1])

§ 3. Aenderungen des Volumens eingeschlossener Strahlung. Arbeitsleistung. Reciproke Beziehungen.

Die bisherigen Betrachtungen sind von jeder Theorie des Lichtes unabhängig. Sie sind nur eine Anwendung der Sätze der Wärmelehre. Die besonderen Eigenschaften der Strahlen verlangten nur eine Zerlegung der Energie in einzelne Bestandtheile.

Es ist aus dem zweiten Hauptsatze die Folgerung gezogen, dass Strahlung einen Druck auf eine bestrahlte Oberfläche ausübt, und man kann die Grösse dieses Druckes berechnen, wenn man die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur kennt. Man würde dann bei einer grossen Zahl von Folgerungen

---

1) Ueber diese Frage würde die Theorie erst dann Aussagen machen können, wenn sie auf die Wechselwirkung zwischen dem Träger der Lichtenergie und den ponderabeln Theilen des magnetischen Mediums eingeht. Anhaltspunkte hierfür bietet die von Hrn. F. Richarz (Münch. Ber. (1) **24.** 1893) aufgestellte Theorie des moleculären Magnetismus.

aus der Existenz dieses Druckes noch immer unabhängig von jeder Hypothese bleiben. Da wir aber die Strahlungsgesetze schwarzer Körper empirisch mit sehr geringer Sicherheit kennen, so scheint es mir zuverlässiger, die electromagnetische Lichttheorie vorauszusetzen, die die Grösse dieses Druckes zu berechnen erlaubt. Auch würden sich bei anderer Annahme über den Druck die Umrechnungen mit der grössten Leichtigkeit ausführen lassen.

Nach der Maxwell'schen Theorie übt eine ebene Welle, die auf eine ebene Grenzfläche fällt und hier absorbirt wird, einen Druck auf die Flächeneinheit aus, der gleich der Energie in der Volumeneinheit multiplicirt mit dem Cosinus des Einfallswinkels ist. Ist die Ebene spiegelnd, so addirt sich hierzu noch der Druck der zurückgeworfenen Welle. Bei auffallenden Kugelwellen ergiebt sich der Druck jedesmal aus der Energie und der Richtung der Wellennormale.

Wenn die getroffene Fläche dem Drucke Folge leistet, so kann der Druck auf Kosten der Energie der Strahlung Arbeit leisten. Wenn umgekehrt die Fläche sich gegen die auffallenden Strahlen bewegt, so muss von aussen Arbeit zugeführt werden, die die Energie der Strahlung vermehrt. Wir wollen die Beziehungen der Strahlung zur äusseren Arbeitsleistung genauer untersuchen.

Wir betrachten eine Erregungsstelle electromagnetischer Wellen innerhalb eines vollkommen spiegelnden rechtwinkeligen Parallelepipeds, dessen Mittelpunkt der Coordinatennullpunkt sei. $x = \pm a$, $y = \pm b$, $z = \pm c$ seien die Wände, X, Y, Z seien die Componenten der electrischen, L, M, N die der magnetischen Kraft, so können wir die Maxwell'schen Gleichungen erfüllen, indem wir setzen[1])

$$(4)\qquad \begin{cases} X = \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial z\, \partial x}, & L = -A \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial y\, \partial t}, \\ Y = \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial z\, \partial y}, & M = +A \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial x\, \partial t}, \\ Z = -\dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \dfrac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, & N = 0, \end{cases}$$

1) Hertz, Gött. Ber. p. 106. 1890; Wied. Ann. **36.** p. 1. 1889.

wo $1/A$ die Lichtgeschwindigkeit ist und φ eine Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{1}{A^2} \Delta \varphi \tag{5}$$

bedeutet. Wenn die Wände vollkommen spiegeln sollen, so ergeben die Grenzbedingungen, dass hier die parallelen Componenten der electrischen und die normalen der magnetischen Kraft verschwinden müssen, weil eine vollkommene Zurückwerfung aller Richtungen nur an einem Körper möglich ist, dessen electrisches Leitungsvermögen unendlich gross ist.

Für $x = \pm a$ sollen demnach $\partial^2\varphi/\partial z\partial y$, $\partial^2\varphi/\partial x^2 + \partial^2\varphi/\partial y^2$, $\partial^2\varphi/\partial y\partial t$ Null sein. Dies ist mit Berücksichtigung von (5) der Fall, wenn φ dort verschwindet. Für $y = \pm b$ verschwinden $\partial^2\varphi/\partial z\partial x$, $\partial^2\varphi/\partial x^2 + \partial^2\varphi/\partial y^2$ und $\partial^2\varphi/\partial x\partial t$ ebenfalls mit φ. Für $z = \pm c$ verschwinden $\partial^2\varphi/\partial z\partial x$, $\partial^2\varphi/\partial z\partial y$, wenn dort $\partial\varphi/\partial z$ gleich Null wird.

Wir genügen diesen Bedingungen, wenn wir die hin- und hergeworfenen Spiegelbilder der Erregungsstelle einführen.

Es sei

$$\varphi_1 = \mathfrak{B}\frac{\cos(m r_1 - n t)}{r_1}, \quad \frac{m}{n} = A \quad r_1^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2$$

$\mathfrak{B}$ eine Constante. Dann liegt die Erregungsstelle im Punkte x', y', z'.

Im ersten Spiegelbilde bei a wird scheinbar eine Welle erregt, die der Gleichung entspricht

$$\varphi_2 = \mathfrak{B}\frac{\cos(m r_2 - n t)}{r_2}, \quad r_2^2 = (x-(2a-x'))^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2.$$

φ_1 und φ_2 genügen der Gleichung (5), $\varphi_1 - \varphi_2$ verschwindet für $x = +a$.

Die Schwingung im Spiegelbilde bei $z = +c$ erregt scheinbar die Welle

$$\varphi_3 = \mathfrak{B}\frac{\cos(m r_3 - n t)}{r_3}, \quad r_3^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-(2c-z'))^2.$$

$\partial/\partial z(\varphi_1 + \varphi_3)$ verschwindet für $z = c$.

Bildet man so die Summe aller Spiegelbilder, so ergiebt sich [1])

1) Durch eine Formel von ganz ähnlicher Gestalt lässt sich das Problem der Reflexion der Schallwellen, die in einem Punkte innerhalb eines Zimmers erregt und von den Wänden zurückgeworfen werden, lösen.

$$\varphi = \mathfrak{B} \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} \sum_{\gamma=-\infty}^{\infty} (-1)^{\alpha+\beta} \frac{\cos(m r - n t)}{r},$$

$$r^2 = (x - (2\alpha a + (-1)^\alpha x'))^2 + (y - (2\beta a + (-1)^\beta y'))^2 + (z - (2\gamma a + (-1)^\gamma z'))^2.$$

Die Reihen gehen für $m r - n t = 0$ in die bekannten ϑ-Functionen über.

Die hierdurch dargestellten Vorgänge sind den allgemeinen Gesetzen der Reciprocität unterworfen, denn sie sind unter der Form des Princips der kleinsten Wirkung[1]) darstellbar, sobald man die Unstetigkeitsstellen, wo r verschwindet, ausschliesst.

In einer früheren Arbeit[2]) habe ich gezeigt, dass die Strömungscomponenten der Energie dargestellt werden durch die Ausdrücke

$$\mathfrak{u} = + \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial t} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right]}{4\pi}$$

$$\mathfrak{v} = + \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial t} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right]}{4\pi}$$

$$\mathfrak{w} = + \frac{\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial t} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z \partial y}}{4\pi}.$$

Bei der Bildung dieser Ausdrücke wird durch die Differentiation nach t mit Rücksicht auf den Werth von φ die Grösse n als Factor auftreten. Setzen wir $-n$ für n, so erhalten wir dasselbe System mit rückwärtsgehender Energiebewegung, während im ersten Falle der Energiewerth des Systems aus der Zuströmungsstelle sich fortwährend vermehrt, wird er sich beim zweiten beständig vermindern. Es folgt hieraus, dass, sobald wie bestimmte electromagnetische Schwingungen vermittels solcher Anordnung durch äussere Arbeitsleistung erzeugen können, dass das Princip der kleinsten Wirkung erfüllt ist, Zustände möglich sind, bei denen umgekehrt vermittels derselben Anordnungen, vorhandene Energie

1) v. Helmholtz, Crelle's Journ. **100.** p. 141. Berl. Ber. **10.** März 1892.

2) W. Wien, Wied. Ann. **45.** p. 722. 1892.

electromagnetischer Schwingungen in äussere Arbeit umgesetzt werden kann. Solche Schwingungen also, die von endlichen Körpersystemen erzeugt werden, können in der Wärmestrahlung nicht vorkommen, weil wir sonst mit denselben Systemen aus gegebener Strahlung, die sich durch anliegende warme Körper ersetzt, die Energie dieser Schwingungen dauernd ohne sonstige Compensation in Arbeit umsetzen könnten. Dass vermittels Wechselstrommaschinen, die einerseits electrische Schwingungen erzeugen, andererseits die Energie von Wechselströmen in Arbeit umsetzen können, Arbeit ohne Compensation aus Wärme erzeugt werden könnte, wenn in der Strahlung Schwingungen von entsprechender Dauer vorhanden wären, ist bereits von Hrn. Rubens ausgesprochen worden. Dasselbe Resultat ist von mir früher durch ganz andere Betrachtungen abgeleitet worden.[1]) Uebrigens würde bei der Existenz langer Wellen der electromagnetische Druck der Strahlung selbst eine Umsetzung von Energie der Strahlung in Arbeit ohne Compensation ermöglichen. Nehmen wir an, wir hätten homogene Strahlung in einem geschlossenen spiegelnden Raum, die an einem beweglichen Theil der Wand gleiche Phase besitzt; wenn wir den Raum vergrössern, so leistet der Druck der Strahlung Arbeit, aber die Compensation hierfür liegt in der Volumenvergrösserung, die ohne einen gleichen Arbeitsaufwand nicht rückgängig gemacht werden kann. Der Druck auf die Wände hat die halbe Periode der Schwingung, während er vom Werth Null bis zum Maximum ansteigt und wieder auf Null herabsinkt.

Wenn wir aber der Schwingung mit der Bewegung des Spiegels so folgen könnten, dass wir ihn, während der Druck in der Nähe des Nullpunktes liegt, der Strahlung entgegenführen, in der Nähe des Maximums des Druckes dagegen die Strahlung Arbeit leisten lassen, so wird diese Arbeit ohne Compensation erzeugt.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die erforderliche Geschwindigkeit des Stempels bei den wirklichen Wärmestrahlen der Natur der Sache nach unmöglich ist, oder, was wahrscheinlicher ist, die scheinbar secundären, nicht umkehrbaren

1) W. Wien, Wied. Ann. **49.** p. 633. 1893.

Begleiterscheinungen, wie die Reibung, ein grosses Uebergewicht erhalten, jedenfalls geht auch hieraus hervor, dass die Wellenlängen in der Wärmestrahlung eine gewisse Grenze nicht überschreiten dürfen. Ebenso wie der zweite Hauptsatz nur solange gilt, als man die Bewegung der Molecüle nur in ihrer Gesammtheit angreifen kann, ebenso hört er auf zu gelten, sobald man auf die einzelnen, von der Wärme erregten Schwingungen zu wirken vermag.

Wenn wir die in der betrachteten Weise eingeschlossene Strahlung zusammendrücken, so entsteht die Frage, welche Richtung die durch äussere Arbeitsleistung hinzukommende Strahlung hat. Wenn die Reflexion auch während der Bewegung regelmässig bleibt, so wird jeder Punkt, der die Wellen durch Zurückwerfung an dem Spiegel erhielt, sobald der Spiegel sich rückwärts bewegt, eine der Verminderung der Dichtigkeit entsprechende geringere Strahlung erhalten, vorausgesetzt, dass die Geschwindlgkeit der Bewegung unendlich klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist, die Strahlung sich also in jedem Moment vollkommen ausgeglichen hat. Bei umgekehrter Bewegung des Spiegels tritt eine entsprechende Vermehrung ein. Es folgt dies aus dem von Kirchhoff präciser ausgedrückten Huygens'schen Princip.[1]) Hiernach kann der Zustand in irgend einem Punkte betrachtet werden als herrührend von einer über die reflectirenden Wände ausgebreiteten Schicht leuchtender Punkte. Nehmen wir die bewegte Wand als eben an. Von der von einem bestimmten Erregungscentrum ausgehenden Strahlung erhält jeder Punkt eine endliche Energiemenge nur von einer unendlich kleinen Stelle der Ebene aus. Alle anderen Theile liefern einen verschwindenden Beitrag. Durch die Bewegung des Spiegels wird die Strahlung vermehrt, als ob die Erregung der Strahlung in der fingirten Schicht leuchtender Punkte verstärkt würde. Da aber die an den betrachteten Punkt gelangende Energie, soweit sie nicht von der unendlich kleinen Stelle herrühren, vorher unendlich klein war, muss sie auch jetzt noch verschwinden. Die durch Bewegung des Stengels vermehrte Strahlung geht also den Weg der regelmässigen Strahlen. Nur hierdurch wird der Vorgang bei regelmässiger Reflexion überhaupt umkehrbar.

1) Kirchhoff, Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 22. Juni 1882.

§ 4. Die Temperatur als integrirender Nenner des Differentials der zugeführten Energie und die Bestimmung der Entropie. Veränderung der Farbe nach dem Doppler'schen Princip.

Bei den Volumenänderungen eingeschlossener Strahlung haben wir solche zu unterscheiden, bei denen die Strahlung in dauernder Berührung mit dem strahlenden Körper gedacht wird, die also bei genügend grossem Wärmevorrath des Körpers isotherm verlaufen, und solchen, bei denen die Strahlung, von strahlenden Körpern getrennt, in vollkommen spiegelnden Hüllen eingeschlossen gedacht wird. Bei den letzten Vorgängen wird die Farbe der Strahlung nach dem Doppler'schen Princip geändert, wie ich bereits früher gezeigt habe.[1]) Wenn ursprünglich zerstreute Strahlung in einem rechtwinkeligen Parallelepiped mit regelmässig spiegelnden Wänden hin- und hergeworfen wird, so werden die Strahlen, die unter einem bestimmten Winkel gegen die Normale des Spiegels auffallen, diesen Winkel auch bei der Volumenverkleinerung bewahren. Hierbei werden die Strahlen um so mehr durch äussere Energie verstärkt, je kleiner der Winkel ist, den sie mit der Normale bilden. In derselben Weise werden diese Strahlen auch stärker von der Veränderung infolge des Doppler'schen Princips betroffen. Man erhält dann Strahlen, die je nach der Richtung verschiedene Färbung besitzen. Die Veränderung der Farbe sowohl wie der Intensität ist bei diesem Vorgange vollkommen umkehrbar. Für die letztere haben wir die Umkehrbarkeit schon in § 3 gezeigt.

Die Veränderung der Farbe geschieht nach der Gleichung

$$\lambda_1 = \frac{c + 2v\cos\alpha}{c}\lambda_0,$$

wo λ_0 die ursprüngliche Wellenlänge, λ_1 die Wellenlänge nach *einer* Reflexion am bewegten Spiegel, v die Geschwindigkeit des Spiegels und c die Lichtgeschwindigkeit, α der Winkel zwischen Spiegelnormale und Stahl ist. Ist x die Entfernung des bewegten Spiegels von der gegenüberstehenden Wand, so wird der Strahl $n$mal am bewegten Spiegel zurückgeworfen, während der Spiegel den Weg dx zurücklegt, wo

$$n = \frac{dx}{2x} \cdot \frac{c}{v} \cos\alpha.$$

1) W. Wien, Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 9. Febr. 1893.

Nehmen wir c unendlich gross auch gegen x/dx, so ist die Wellenlänge nach der Zeit dx/v

$$\lambda = \left(1 + \frac{2v\cos\alpha}{c}\right)^n \lambda_0 = \left(1 + \frac{2v\cos\alpha}{c}\right)^{\frac{dx}{2x}\cdot\frac{c}{v}\cos\alpha} = e^{\frac{dx}{x}\cos^2\alpha}\lambda_0.$$

Aus dieser Form ist ersichtlich, dass bei Zurückgehen λ wieder λ_0 wird. Die durch äussere Arbeitsleistung hinzukommende Energie nimmt die Farbe jeder Einzelschwingung an, deren Druck in dem betreffenden Augenblick überwunden wird. Sie addirt sich daher einfach zu den vorhandenen.

Wenn dagegen die Strahlung von Wänden, die zerstreut spiegeln, zurückgeworfen wird, so tritt weder ein Vorzug in der Farbe noch in der Energie für verschiedene Richtung ein. Da in diesem Falle die Strahlung sich dauernd im Zustande stabilen Gleichgewichtes befindet, so ist die Veränderung der Farbe dieselbe, wie sie durch entsprechende Temperaturänderung hervorgerufen wird.

Bei solchen Anordnungen, wie wir sie zur Herstellung abgegrenzter Strahlenkegel benutzen, können, wie wir bereits sahen, ebenfalls adiabatische Veränderungen gedacht werden, wenn nämlich die strahlende Fläche durch eine regelmässig spiegelnde ersetzt wird. Im allgemeinen behalten die Strahlen hier ihre Richtung nicht bei. Wenn die strahlende Fläche sehr klein wird, so erhalten wir eine Anordnung, bei der alle Strahlen nahe senkrecht auf den Spiegel fallen, es verändert sich dann die Farbe sowohl als die Energie für alle gleichmässig. Auch diese Vorgänge sind umkehrbar.

Bevor wir uns zu der Berechnung der Farbenänderung wenden, müssen wir nachweisen, dass in allen diesen Fällen, die von uns definirte Temperatur auch die erforderliche Eigenschaft hat, integrirender Nenner des Differenzials der zugeführten Energie zu sein. Hierdurch ergiebt sich dann auch sofort der Werth der Entropie. Schreiben wir das Differential der zugeführten Energie zunächst allgemein in der Form

$$dQ = M\,dx + N\,dy,$$

wo x und y die beiden den Zustand bestimmenden Variabeln, M und N Functionen von x und y sind, so ist unter den unendlichen vielen integrirenden Nennern einer dadurch ausgezeichnet, dass er nur eine Function von x oder y allein ist.

Es ist nun von Hrn. Budde [1]) nachgewiesen, dass die absolute Temperatur derjenige integrirende Nenner der zugeführten Wärme ist, der nur eine Function der beliebig gewählten Temperaturscala ist, und unabhängig vom zweiten bestimmenden Parameter (z. B. Volumen). Ist x die Temperaturvariable, so muss die Bedingung erfüllt sein

$$\frac{\frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y}}{N} = f(x), \tag{6}$$

dann ist der die Temperatur bestimmende integrirende Nenner

$$D = \text{const.}\, e^{\int f(x)\, dx}. \tag{7}$$

Betrachten wir zunächst vollkommen zerstreute Strahlung eines schwarzen Körpers, so wird, wie wir gesehen haben, der Zustand durch Dichtigkeit ψ und Volumen vollständig bestimmt. Denkt man sich graphisch die Dichtigkeit als Ordinate, das Volumen als Abscisse aufgetragen, so kann jede beliebige Curve aus adiabatischen und isothermen Zweigen zusammengesetzt werden, indem man sie so häufig abwechseln lässt, dass die gebrochene Linie der Curve mit beliebiger Annäherung sich anschliesst. Wir können demnach sowohl der Dichtigkeit als auch dem Volumen alle möglichen Werthe gleichzeitig beilegen, sodass sie als von einander unabhängige Variable eingeführt werden können. Die Dichtigkeit ist hier die Temperaturvariable, von der der die Temperatur ausdrückende integrirende Nenner allein abhängen darf.

Es befinde sich nun die Strahlung in einem geraden Cylinder, dessen Querschnitt die Flächeneinheit ist. $a - x$ sei die Entfernung eines beweglichen Stempels von einer festen Basis an gerechnet, so ist $\psi(a - x)$ die innere Energie des Systems, die wir mit U bezeichnen. Wächst x um dx, so soll das Volumen verkleinert werden, also wird Arbeit gegen den Druck der Strahlen geleistet. Der Mittelwerth des Druckes der Strahlen ist nach Boltzmann [2]) $\frac{1}{3}\psi$ auf die Flächeneinheit, es ist also die nach aussen abgegebene Arbeit $-\frac{1}{3}\psi\, dx = dW$.

1) Budde, Wied. Ann. **45.** p. 751. 1892.
2) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 291. 1884.

Die Clausius'sche Gleichung $dQ = dU + dW$ wird also

$$dQ = d\psi(a - x) - \tfrac{1}{3}\psi\, dx.$$

Die Gleichung (6) wird demnach

$$f(\psi) = \frac{1}{4\psi}$$

und (7) gibt

$$D = c\,\psi^{1/4} = \vartheta, \tag{8}$$

wo c eine Constante bezeichnet.

Die Gleichung (8) spricht das bereits von Boltzmann abgeleitete Stefan'sche Strahlungsgesetz aus.

Die *Entropie* S wird durch die Gleichung definirt

$$dS = \frac{dQ}{\vartheta}$$

also

$$S = S_0 + \frac{4}{3c}(a - x)\,\psi^{3/4}$$

Wir wenden uns jetzt zunächst zur Bestimmung der Entropie von Strahlung bestimmter Richtung wie bei der Anordnung in Fig. 2 und beschränken uns auf den Fall, dass die strahlende Fläche sehr klein gegen den Kugelradius ist. Die adiabatischen und isothermen Volumenänderungen müssen hier durch Ausdehnung und Zusammenziehung der ganzen Halbkugel vorgenommen werden, weil sonst die Strahlen grösster Divergenz nicht wieder zurückreflectirt würden. Daher darf auch die Strahlung nicht zwischen zwei Flächen eingeschlossen werden.

Sei r der variable Radius der Kugel. Bezeichnen wir die Grösse $\psi_a r^2$ mit $\mathfrak{a}$, so ist $\mathfrak{a}$ innerhalb der Kugel constant bis auf die nahe dem Mittelpunkte gelegenen Stellen; den dort liegenden Energievorrath können wir vernachlässigen, weil das Volumen in der dritten Potenz des Radius zunimmt, die Dichtigkeit im Quadrat abnimmt. Die innere Energie ist dann

$$U = 2\pi\psi_a \cdot r^3 = 2\pi\,\mathfrak{a}\,r$$

also

$$dU = 2\pi(r^3\, d\psi_a + 3r^2\, dr\,\psi_a).$$

Die nach aussen abgegebene Arbeit ist, während r um dr wächst

$$dW = 2\pi r^2\, dr \cdot \psi_a.$$

Es ist demnach

$$dQ = dU + dW = 2\pi(r^3 d\psi_a + 4\psi_a r^2 dr).$$

Nach (6) ist auch hier, da jetzt ψ_a Temperaturvariable ist

$$f(\psi_a) = \frac{1}{4\psi_a}$$

demnach

$$\vartheta = c\,\psi_a^{1/4}$$

und

$$S = S_0 + \frac{8\pi}{3c} \cdot \psi^{a^{3/4}} r^3.$$

Die Strahlung bestimmter Richtung hängt in derselben Weise von der Temperatur ab, wie die vollkommen zerstreute.

Aus der Beziehung, dass die Veränderung der zerstreuten Strahlung bei adiabatischem Vorgange nach dem Doppler'schen Princip die gleiche Veränderung der Farbe zeigen muss, wie die durch Temperaturveränderung hervorgebrachte, habe ich durch Bildung von Mittelwerthen diese Veränderung als Function der Temperatur in der bereits erwähnten Arbeit berechnet.

Wir können jetzt dieselbe Berechnung bei der Strahlung bestimmter Richtung anstellen, ohne dass wir Mittelwerthe zu bilden brauchen, weil die Strahlen sehr nahe senkrecht den Spiegel treffen und deshalb auch gleiche Veränderung erleiden. Die Zahl n der Reflexionen an der bewegten Kugel ist hier während r um dr sich ändert

$$n = \frac{dr}{2r} \cdot \frac{c}{v}.$$

Die neue Wellenlänge also

$$\lambda_n = e^{\frac{dr}{r}} \lambda = \left(1 + \frac{dr}{r}\right)\lambda.$$

Setzen wir

$$\lambda_n = \lambda + d\lambda,$$

so ist

$$d\lambda = \frac{dr}{r} \cdot \lambda, \qquad \lambda = \frac{r}{a}\lambda_0,$$

wo a der Werth von r für $\lambda = \lambda_0$ ist.

Nun ist bei adiabatischen Veränderungen $dQ = 0$ also

$$0 = r\,d\psi_a + 4\psi_a dr.$$

Hieraus folgt

$$\psi_a = \left(\frac{a}{r}\right)^4 \psi'_a.$$

Hier entspricht ψ'_a dem Werthe $r = a$; ψ'_a und λ_0 sind also zusammengehörige Werthe. Eliminiren wir a/r so folgt

$$\frac{\psi_a}{\psi'_a} = \frac{\lambda_0^4}{\lambda^4}.$$

Da nun

$$\frac{\psi_a}{\psi'_a} = \frac{\vartheta^4}{\vartheta_0^4}$$

war, wo dann ϑ_0 der zu ψ'_a gehörende Werth von ϑ ist, so erhalten wir

$$\vartheta\lambda = \vartheta_0\lambda_0.$$

Dies ist dieselbe Gleichung, die ich aus der Betrachtung der Mittelwerthe abgeleitet hatte. Es folgt hieraus, dass die zu einer bestimmten Farbe gehörende Energie auch nach der Veränderung zu der veränderten Farbe gehört.

Liegen die Grenzen eines schmalen, aus dem Normalspectrum ausgeschnittenen Spectralbandes vor der Temperaturänderung bei λ_0 und $\lambda_0 + \delta\lambda_0$, so werden die neuen Grenzen bei

$$\lambda = \frac{\vartheta_0\lambda_0}{\vartheta} \quad \text{und} \quad \lambda + \delta\lambda = \frac{\vartheta_0}{\vartheta}(\lambda_0 + \delta\lambda_0)$$

liegen. Die Steigerung der Gesammtdichtigkeit ist

$$\psi = \psi_0 \frac{\vartheta^4}{\vartheta_0^4}.$$

Sie vertheilt sich, wie wir gesehen haben so, dass die Dichtigkeit *jeder* Farbe dieser Gleichung entsprechend gesteigert wird. Setzen wir

$$\psi_0 = \int_0^\infty \varphi_0\,\delta\lambda_0, \text{ so ist } \varphi = \varphi_0 \frac{\vartheta^4}{\vartheta_0^4}, \quad \delta\lambda_0 = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}\delta\lambda,$$

also

$$\psi = \int_0^\infty \varphi\, d\lambda = \int_0^\infty \frac{\vartheta^5}{\vartheta_0^5}\varphi_0\,\delta\lambda.$$

Jeder festgelegten Farbe λ_0 entspricht nach der Aenderung eine neue Farbe λ und eine Ordinate

$$\varphi = \frac{\vartheta^5}{\vartheta_0^5}\varphi_0.$$

Sobald die Energievertheilung im Spectrum eines schwarzen

Körpers bei einer Temperatur bekannt ist, lässt sie sich für jede andere ableiten.

Es lässt sich leicht einsehen, dass die Curven verschiedener Temperatur einander nie schneiden dürfen. Denn wenn für eine Farbe die der tieferen Temperatur entsprechende Strahlung grössere Dichtigkeit der Energie besässe als die Strahlung höherer Temperatur, so könnte man mit Hülfe einer Platte, die diese Farbe vorzugsweise hindurchlässt, Energie tieferer zu höherer Temperatur bringen, ohne dass sonst eine Veränderung zurückbliebe.

Wir können hiernach mit Hinzuziehung der soeben gewonnenen Ergebnisse eine Curve angeben, die steiler abfällt, als es die Curve der Energievertheilung des schwarzen Körpers nach der Seite der langen Wellen hin darf. Wir gehen aus von den Gleichungen

$$\lambda\vartheta = \text{const.} \qquad \varphi = \text{const.}\,\vartheta^5.$$

Sei $(d\varphi/d\lambda)\,d\lambda$ der Zuwachs, den φ bei constantem ϑ erfährt, wenn λ um $d\lambda$ wächst. Dagegen rückt jeder Punkt der Curve $\varphi(\lambda)$, wenn ϑ um $d\vartheta$ wächst, nach der Seite der kleineren λ um die Strecke

$$d\lambda = \frac{\text{const.}}{\vartheta^2}\,d\vartheta$$

vor. Wenn die Curven für ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ sich nicht schneiden sollen, muss also sein

$$-\frac{d\varphi}{d\lambda}\,d\lambda < -\frac{d\varphi}{d\vartheta}\frac{d\vartheta}{d\lambda}\,d\lambda.$$

Nun ist

$$\frac{d\varphi}{d\vartheta} = \frac{5\varphi}{\vartheta}, \qquad \frac{d\vartheta}{d\lambda} = -\frac{\vartheta}{\lambda},$$

also

$$-\frac{d\varphi}{d\lambda}\,d\lambda < +\frac{5\varphi}{\lambda}.$$

Auf der Seite, wo $d\varphi/d\lambda$ negativ ist, also vom Maximum an nach den langen Wellen zu, ist der Grenzwerth für $-d\varphi/d\lambda$ überall

$$-\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{5\varphi}{\lambda}$$

Jeder Theil dieses Zweiges der Curve für die Energievertheil-

lung muss weniger steil gegen die Abscissenaxe abfallen als die Curve

$$\varphi = \frac{\text{const.}}{\lambda^5}$$

und zwar für jede Temperatur.

In Fig. 5 ist die Gestalt dieser Curve gezeichnet, die einer Temperatur entspricht, wo für das Maximum der Energievertheilung

$$\frac{\varphi \max}{\lambda \max} = 4$$

ist. Nachdem wir nachgewiesen haben, dass bei den umkehrbaren Veränderungen, durch die wir die Entropie der Strahlung schwarzer Körper bestimmten, jede homogene Farbe sich unabhängig von der Existenz der übrigen verändert, sehen wir ohne weiteres ein, dass die Entropie der Strahlung eines schwarzen Körpers sich zusammensetzen muss aus den Entropieen der einzelnen homogenen Farben. Das Verhältniss von Energie und Entropie jeder Farbe muss dabei für alle Farben constant sein. Die Entropie der homogenen Strahlung $\varphi(\lambda)d\lambda$ ist hiernach gleich der der Strahlung des schwarzen Körpers multiplicirt mit dem Verhältniss der Energieen, also

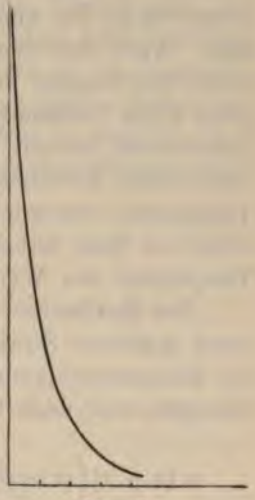


Fig. 5.

$$s = s_0 + \frac{4}{3c}(a - x)\psi^{3/4}\frac{\varphi\, d\lambda}{\psi}$$

$$= s_0 + \frac{4}{3}(a - x)\frac{\varphi\, d\lambda}{\vartheta}.$$

Die Berechtigung zu dieser Zerlegung liegt darin, dass allen Farben dieselbe Temperatur zukommt, und wir die Entropie eines warmen Körpers von gleichmässiger Temperatur in einzelne Theile nach dem Verhältniss der vorhandenen Energie zerlegen können.

Bei Strahlung zusammengesetzter Farbe ist dann die Entropie

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0 + \frac{4}{3}(a - x)\int_0^\infty \frac{\varphi\, d\lambda}{\vartheta}$$

wo ϑ, wie wir oben gesehen, als Function der Wellenlänge zu behandeln ist. Aus der Definition der Strahlung schwarzer Körper konnten wir schliessen, dass die Entropie hier ihren grössten Werth im Vergleich zu einer anderen Farbenzusammensetzung hat. In der That ist

$$\delta \mathfrak{S} = 0,$$

wenn $\vartheta = \text{const.}$ ist.

Wenn Strahlung einfacher Farbe in Strahlung gemischter Farbe übergeht, so wächst die Entropie und diese Zunahme bildet die Compensation für die hierbei mögliche Arbeitsleistung. Es besteht eine vollständige Analogie zu der Entropievermehrung, die man bei der Mischung getrennter Gase erhält. Auch bei den Gasen ist die Entropie des Gemisches gleich der Summe der Entropieen der einzelnen Gase als ob jedes allein vorhanden wäre. Aber ein nicht zu übersehender Unterschied besteht darin, dass die Verschiedenheiten der Gase selbst Verschiedenheiten der Entropie auch bei gleicher Temperatur ermöglichen, während wir es nur mit der Energie selbst zu thun haben, die nur durch Unterschiede in ihrer Temperatur den Werth der Entropie verändert.

Der Maximalwerth der Arbeit, die gewonnen werden kann, wenn gegebene Strahlung von der Zusammensetzung $\varphi(\lambda)$ in die Zusammensetzung der Strahlung eines schwarzen Körpers übergeht, war nach Gleichung (2)

$$= (a - x)\left(\psi - \vartheta_0 \int_0^\infty \frac{\varphi\, d\lambda}{\vartheta}\right) = (a - x)\,\psi - \frac{3}{4}\,\vartheta_0\,(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0).$$

Die Bestimmung der Entropie von Strahlung bestimmter Richtung bei verschiedener Farbenzusammensetzung ergiebt sich von selbst.

§ 5. Umkehrbare und nicht umkehrbare Processe.

Nach den bisher angestellten Betrachtungen können wir Temperatur und Entropie für jede beliebig gegebene Strahlengattung bestimmen. Die Vorgänge bei der Volumenvergrösserung der Strahlung sind umkehrbar, wenn die Energie jeder Farbe das Maximum der Arbeit leistet. Dass wir durch den Strahlendruck bei vorhandener Temperaturdifferenz wirklich

die dem Carnot'schen Princip entsprechende nur durch die Temperaturdifferenz bedingte grösste Arbeitsleistung erhalten, sehen wir aus folgender Betrachtung.

Wenn wir in zwei rechtwinkelig parallelepipedischen Räumen mit zerstreut spiegelnden Wänden, die neben einander liegen, Strahlung schwarzer Körper von der Dichtigkeit ψ_1 und $\psi_2 < \psi_1$ haben, so können wir ein Arbeitsquantum ohne Volumenänderung des ganzen Systems dadurch gewinnen, dass wir die als beweglich gedachte Zwischenwand, die die Flächeneinheit haben möge, unter dem Ueberdrucke $\frac{1}{3}(\psi_1 - \psi_2)$ Arbeit leisten lassen, bis beiderseits gleicher Druck herrscht. Dann ist auch beiderseits die Temperatur die gleiche; b sei die Entfernung der beweglichen Zwischenwand von der gegenüberliegenden in dem Raume wo ψ_2 herrscht, a dieselbe Grösse in dem andern. Die bewegliche Zwischenwand verschiebt sich parallel mit sich selbst um den Werth x bis die sich ändernde Dichte ψ', gleich der ebenfalls variabeln ψ_2' geworden ist.

Der Energiewerth in 1 ist anfänglich

$$U_1 = a\psi,$$

während der Veränderung

$$U_1' = (a + x)\psi',$$

ebenso

$$U_2 = b\psi_2, \qquad U_2' = (b - x)\psi_2',$$

also

$$\frac{d\psi_1'}{dx} = \frac{dU_1'}{dx}\frac{1}{a+x} - \frac{U_1'}{(a+x)^2}.$$

Die geleistete Arbeit während der Verschiebung dx ist

$$\frac{dU_1'}{dx}dx = -\frac{1}{3}\psi_1'\,dx,$$

also

$$\frac{d\psi_1'}{dx} = -\frac{4\psi_1'}{3(a+x)},$$

$$\psi_1' = \left(\frac{a}{a+x}\right)^{4/3}\psi_1.$$

Ebenso ist

$$\psi_2' = \left(\frac{b}{b-x}\right)^{4/3}\psi_2.$$

Nach der Veränderung soll

$$\psi_1' = \psi_2',$$

also

$$\left(\frac{a}{a+x}\right)^{4/3}\psi_1 = \left(\frac{b}{b-x}\right)^{4/3}\psi_2$$

sein.

Die nach aussen gewonnene Arbeit ist

$$W = \frac{1}{3}\int_0^x (\psi_1' - \psi_2')\,dx = \psi_1' a\left(1 - \frac{a^{1/3}}{(a+x)^{1/3}}\right) + \psi_2' b\left(1 - \frac{b^{1/3}}{(b-x)^{1/3}}\right).$$

Ist die Veränderung in 2 nicht adiabatisch, sondern durch Verbindung mit einem strahlenden Körper von grosser Wärmecapacität isotherm, so bleibt ψ_2' constant gleich ψ_2', es wird

$$\left(\frac{a}{a+x}\right)^{4/3}\psi_1 = \psi_2', \qquad W = \psi_1' a\left(1 - \frac{a^{1/3}}{(a+x)^{1/3}}\right) = \psi_1' a\left(1 - \frac{\psi_2^{1/4}}{\psi_1^{1/4}}\right) = \psi_1 a\left(\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1}\right).$$

Es ist dies Quantum Wärme von der Temperatur ϑ_1 in Arbeit verwandelt, während die Menge $\psi_1 a(\vartheta_2/\vartheta_1)$ von der Temperatur ϑ_1 auf die Temperatur ϑ_2 gesunken ist. Nach den bekannten Sätzen von Clausius ist die gewonnene Arbeit die grösste, die gewonnen werden kann.

Es folgt aus diesen Betrachtungen, dass alle die Veränderungen der Strahlung nicht umkehrbar sind, bei denen Strahlung ohne Arbeitsleistung ihr Volumen vergrössert. Daher ist die freie Ausstrahlung warmer Körper ein nicht umkehrbarer Vorgang.

Aber auch jede ohne Arbeitsleistung vor sich gehende Vermischung von Strahlung verschiedener Farbe ist nicht umkehrbar, in derselben Weise, wie die Vermischung zweier Gase ohne Arbeitsleistung nicht umkehrbar ist. In beiden Fällen wächst die Entropie.

Wenn wir in einem, mit der Strahlung eines schwarzen Körpers erfüllten, Raum einen zerstreuenden Spiegel bewegen, der frei begrenzt ist und dessen Ränder in endlichem Abstand von den Wänden bleiben, so kann diese Bewegung ohne an-

gebbare Arbeitsleistung vollzogen werden, weil der Druck auf beiden Seiten immer der gleiche bleibt. Infolgedessen darf auch keine Veränderung der Farbe eintreten, weil eine solche einer Arbeitsleistung entsprechen würde.

Die Veränderungen der Farbe nach dem Doppler'schen Princip gleicht sich an der Vorder- und Rückfläche im Mittel auf den Werth Null aus, weil im Mittel jedes Energiequantum gleich oft an der Vorder- und Rückfläche des Spiegefs zurückgeworfen wird. Dieser Fall zeigt deutlich, wie erst durch die Mittelwerthe der vom zweiten Hauptsatz und dem Wärmegleichgewicht geforderte Zustand eintritt.

Es lässt sich auch die Folgerung ziehen, die wir oben bereits aus anderen Betrachtungen gewonnen hatten, dass man nicht auf die Energie einzelner Farben in der Wärmestrahlung verändernd einwirken kann.

So darf keine Platte existiren, die nur Strahlen, deren Farbe zwischen zwei bestimmten Wellenlängen liegt, *vollkommen hindurchlässt*, alle übrigen *vollkommen reflectirt* unabhängig von der Richtung der Strahlen. Man könnte durch eine solche Platte die Strahlung eines schwarzen Körpers in zwei Theile theilen, die Bewegung der Platte würde dann die Farbe und Energie der hindurchgelassenen Strahlung nicht verändern, dagegen die übrigen in der bereits betrachteten Weise. Wählen wir die Platte so, dass die Wellenlängen $\lambda = a$ und $\lambda = b$, welche die Farbe der hindurchgelassenen Energie abgrenzen, auf der Seite des Maximums der Energievertheilung liegen, wo die Intensität nach den langen Wellen hin stark abfällt.

Sei $b > a$. Auf der Seite der Platte, wo die Strahlung zusammengedrückt wird, verkürzen sich alle Wellenlängen, die nicht zwischen a und b liegen, und die Energie der Farben, deren Wellenlänge etwas grösser als b ist, erhalten jetzt Wellenlängen, die zwischen a und b fallen und sich daher durch den ganzen Raum frei ausbreiten.

Ebenso würden bei a die anliegenden Farben von kürzerer Wellenlänge der sich ausdehnenden Strahlung zwischen a und b fallen und sich durch die Platte hindurch vertheilen. Da nun $\varphi_a > \varphi_b$, so würde mehr Energie von der Seite, wo die Strahlung sich ausdehnt, nach der anderen Seite gelangen, als umgekehrt. Dieser Ueberschuss würde sich zu dem sonst

vorhandenen, durch Zusammendrückung entstandenen Ueberschuss der Dichtigkeit addiren und mit diesem zusammen auf einen vollkommenen Spiegel drücken, der an die Stelle der Platte gesetzt wird.

Wenn man mit dem Spiegel den Weg der Platte in umgekehrter Richtung zurücklegt, würde man demnach mehr Arbeit erhalten, als man für die Bewegung der Platte aufgebraucht hat, und ausserdem noch eine Farbenänderung zurückbehalten.

Man darf daher einer solchen Lamelle nur solche Eigenschaften zuschreiben, wie es von Kirchhoff geschieht, dass sie Strahlung einer Farbe vorzugsweise hindurchlässt, die andere vorzugsweise zurückwirft, wobei aber immer ein endliches Verhältniss zwischen durchgelassenen und zurückgeworfenen Strahlen bestehen bleibt. Dann ist der eben erörterte Process nicht möglich.

Wir können aus der Existenz der wirklich realisirbaren Platte noch eine Folgerung ziehen, durch die das oben gewonnene Ergebniss bestätigt wird, dass homogene zerstreute Strahlung bei adiabatischer Volumenänderung homogen bleibt. Wir sahen bereits, dass die Bewegung eines freien Spiegels in der Strahlung die Farbe nicht ändern darf. Der Ausgleich der Farbenveränderung nach dem Doppler'schen Princip an der Vorder- und Rückseite muss für *jede* Farbe für sich geschehen, ohne dass Uebereinanderlagerungen verschiedener Farbe stattfinden dürfen. Wenn diese nämlich stattfänden, so würde durch Bewegung einer freien Platte, die bestimmte Farben stärker hindurchlässt als andere, erreicht werden können, dass die Ueberlagerung der stärker reflectirten also auch an beiden Seiten der Platte stärker geänderten Farben über die mehr hindurchgelassenen also weniger geänderten stattfände. Hierbei würde eine Veränderung der Farbenzusammensetzung eintreten. So würde man das Maximum der Energievertheilung stärker verändern können, und wenn also die Veränderung mit einem Energieaustausch mit den anderen Farben begleitet wäre, so würde das Maximum mehr Energie abgeben als zurückerhalten. Die Folge wäre eine Abplattung der Curve der Energievertheilung. Wenn dagegen jede Farbe für sich ausgeglichen wird, so wird es keinen Unterschied

machen, ob vollkommene Spiegel oder theilweise durchlässige Platten bewegt werden.

Wir werfen zum Schluss noch einen Blick auf die mannigfaltigen Processe, bei denen Arbeit von der Strahlung geleistet wird. Die chemischen Lichtwirkungen, die Erzeugung eines galvanischen Stromes durch Belichtung von Electroden, die Erzeugung electrischer Ladungen unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes, die von Hallwachs und Righi beobachtet wurden, sind Beispiele derartiger Verwandlungen. Da diese Experimente nur qualitativ sind, so lässt sich nicht sehen, ob bei ihnen wirklich das Maximum der möglichen Arbeitsleistung erzielt wird.

Bei der Fluorescenz wird die Farbe des einfallenden Lichtes verändert; da es sich hier um die sichtbaren Strahlen handelt und das Maximum der Energievertheilung der Strahlung schwarzer Körper bei den Intensitäten, wie wir sie auf fluorescirende Körper fallen lassen, im Ultrarothen liegt, so nimmt die Entropie nach den brechbareren Strahlen hin ab. Wenn die Fluorescenz das Stokes'sche Gesetz befolgt, d. h. die Wellenlänge grösser wird, so entspricht der Vorgang einer Vermehrung der Entropie. Bei Substanzen, die ausschliesslich im entgegengesetzten Sinne wirken, kann die Verwandlung nicht ohne Compensation vor sich gehen, die in gleichzeitiger Absorption bestehen wird. Es lässt sich aus unseren Ergebnissen der Betrag der mindestens eintretenden Absorption leicht berechnen. Es folgt noch, dass fluorescirende Substanzen ihre Eigenschaften in solchen Temperaturen verändern müssen, wo sie selbst sichtbare Strahlen aussenden. Denn wenn dann Strahlung derselben Temperatur auf sie fällt, die sie selbst besitzen, ist die Compensation durch Absorption nicht mehr möglich.

11. *Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen; von W. Kawalki.*

Beträgt in einem Gefässe mit senkrechten Wänden die Concentration einer Lösung an der Stelle x im ganzen Querschnitt c, an der Stelle $x + dx$ $c + dc$, so ist nach Fick [1]) die Menge gelöster Substanz, die in der Zeit t durch den Querschnitt q geht,

$$S = - k q t \frac{dc}{dx}.$$

Als Einheiten werden gewöhnlich Centimeter und Tag zu Grunde gelegt und der Factor k als Diffusionsconstante bezeichnet. In neuerer Zeit sind erhebliche Bedenken dagegen geltend gemacht worden, dass diese Grösse für eine jede Substanz in einem bestimmten Lösungsmittel eine von der Concentration unabhängige Constante sei. [2]) Dieselbe soll deshalb im Folgenden Diffusionsfähigkeit genannt werden. Die Untersuchung derselben ist von grosser Wichtigkeit geworden, seitdem zwischen ihr und der electrischen Leitfähigkeit Beziehungen aufgezeigt werden konnten, die eine Prüfung unserer Vorstellungen über die Constitution der Lösungen ermöglichen. — Für die heute bestehende Anschauung von der Mechanik des Vorganges der Electrolyse sind zunächst Hittorf's Untersuchungen [3]) grundlegend. Er bestimmte für eine grosse Anzahl wässeriger Lösungen die bei der Electrolyse in denselben auftretenden Concentrationsunterschiede und zog den Schluss, dass dieselben durch eine verschiedene Geschwindigkeit hervorgerufen würden, mit der die Ionen sich durch das Lösungsmittel bewegten. Ist dieselbe für das Kation u, für das Anion v

1) Fick, Pogg. Ann. **94.** p. 59. 1855.
2) Wiedeburg, Wied. Ann. **41.** p. 675. 1890.
3) Hittorf, Pogg. Ann. **89.** p. 176; **98.** p. 1; **103.** p. 1; **106.** p. 337. 513.

so ist das Verhältniss $u/(u+v) = n$ „die Ueberführungszahl" für eine jede Lösung eine von der Stromstärke unabhängige Grösse; dieselbe wird bei grösseren Verdünnungen auch von diesen unabhängig. Unter Benutzung dieser Ergebnisse gelang es Kohlrausch [1]) auf Grund seiner Untersuchungen des Leitungsvermögens die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bei der Electrolyse zu berechnen. Er nahm an, dass dieselben in verdünnten Lösungen nur von den wandernden Bestandtheilen, nicht von ihren Verbindungen miteinander abhängig seien. Er setzte so das Leitungsvermögen $\lambda = u + v$ und fand mit Hülfe der Ueberführungszahlen

$$u = (1 - n)\lambda, \quad v = n\lambda.$$

Da die diesen Vorgang bewirkenden electrischen Kräfte in absolutem Maasse messbar waren, war damit die Grösse der Reibung, die ein sich bewegendes Ion am Lösungsmittel erfährt, in absolutem Maasse gegeben. Bereits Kohlrausch hatte die Bemerkung gemacht, dass im allgemeinen nur sehr verdünnte Lösungen sich diesen Beziehungen gut fügten, dass aber schwache Basen und Säuren auch in grossen Verdünnungen nicht angenähert diesen Gesetzen gehorchen.

Diese Anomalien führte Arrhenius [2]) darauf zurück, dass in Lösungen nur ein Theil der gelösten Molecüle sich an der Leitung betheilige. Diese allein sind in ihre Ionen dissociirt. Mit abnehmender Concentration wächst die Anzahl dieser dermaassen, dass bei den sogenannten unendlichen Verdünnungen sämmtliche Molecüle sich an der Leitung betheiligen. Ist α das Verhältniss der Anzahl der dissociirten Molecüle zu der Gesammtzahl der in das Lösungsmittel gebrachten, so ergiebt erst $\alpha(u + v)$ die Leitfähigkeit der Lösung.

Von grosser Bedeutung musste es sein, die hier für die Grösse der Reibung bei der Bewegung der Ionen durch das Lösungsmittel gefundenen Werthe bei der theoretischen Behandlung von ähnlichen Vorgängen in Rechnung zu setzen. Diesen Weg schlug Nernst [3]) in seiner Theorie der Diffusion ein. Indem er als die treibenden Kräfte den mit der Con-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 1. 145. 1879; und **26.** 1885.
2) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 631. 1887.
3) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 613. 1888.

centration veränderlichen osmotischen Druck van t'Hoff's [1]) und electrostatische Wirkungen der infolge der Dissociation auftretenden freien Electricität ansah, fand er für unendliche Verdünnungen als Diffusionsconstante:

$$k = \frac{u \cdot v}{u + v} \cdot 0{,}04768 \cdot 10^7 \,[\mathrm{cm^2\,Tag^{-1}}].$$

Hier sind u und v die obigen Geschwindigkeiten der Ionen bei Kohlrausch. Nernst verglich dann sämmtliche ihm vorliegenden Beobachtungen der Diffusionsconstante mit den aus seiner Formel für dieselbe berechneten Werthen und fand eine über Erwarten gute Uebereinstimmung, trotzdem die Versuche grösstentheils mit Lösungen von erheblicher Concentration angestellt waren. Er zog daraus den Schluss, dass die Diffusionsconstante ähnlich wie Hittorf's Ueberführungszahlen von einer gewissen Verdünnung ab sich nur wenig mit dem weiteren Fortschreiten derselben änderten.

Als Lösungsmittel war vorzugsweise Wasser benutzt worden. Lenz [2]) untersuchte bereits alkoholische Lösungen sowohl auf ihre Leitfähigkeit als auch auf ihre Diffusionsfähigkeit. Allerdings war das Lösungsmittel immer nur ein Gemisch von Alkohol und Wasser, höchstens im Verhältniss 3 : 1. Im allgemeinen wurde Proportionalität zwischen beiden Grössen für entsprechende Lösungen gefunden. Ob aber dieses Gesetz, wie es Lenz nannte, als ein streng gültiges oder aber als ein nur angenähertes betrachtet werden dürfe, wagte er nicht zu entscheiden. Von Kohlrausch's und Nernst's Standpunkt wirkt das Lösungsmittel bei unendlichen Verdünnungen bei beiden Vorgängen nur mechanisch als Reibungswiderstand. Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass derjenige, den Wasser der Bewegung der Ionen entgegensetzt, zu dem eines anderen Lösungsmittels für alle Ionen nahezu in demselben Verhältniss steht, dass also die Ueberführungszahlen der Electrolyte für verschiedene Lösungsmittel annähernd gleich sind, erscheint Lenz' Resultat im Hinblick auf die beiden Formeln:

$$\lambda = u + v, \qquad k = \frac{u \cdot v}{u + v} \times \text{Zahlenfactor}$$

1) van t'Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.
2) Lenz, Mém. de l'acad. des sciences de St. Pétersburg 1882.

bereits als Bestätigung der bestehenden theoretischen Auffassung beider Vorgänge.

In jüngster Zeit hat Arrhenius[1]) ähnliche Ergebnisse wie Lenz gewonnen, als er wässerigen Lösungen theils Electrolyte, theils Nichtleiter zusetzte. Bei dieser Untersuchung wurde sogar nur höchstens $26^1/_2$ procentiger Alkohol verwendet, da, wie Arrhenius mit Hinweis auf Lenz' Arbeit hervorhebt, „bei diesen geringen Zusätzen die Verhältnisse regelmässig und einfach wären, sich aber verwickelten, wenn die Zusätze grösser würden". Gründe für dieses Verhalten sind nicht aufgezeigt worden, das nach Obigem seltsam erscheinen muss, solange nicht secundäre, für beide Vorgänge verschiedenartige Einwirkungen des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz nachgewiesen sind.

Die im hiesigen physikalischen Laboratorium angefertigte Arbeit B. Völlmer's[2]) hatte im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen möglichst wasserfreien Alkohol zur Verwendung gelangen lassen und hatte das wichtige Ergebniss gehabt, dass entsprechend der molecularen Endleitfähigkeit wässeriger Lösungen auch bei sieben der untersuchten neun alkoholischen Lösungen eine Annäherung an eine Grenze mit wachsender Verdünnung sich zeigte. Diese war ähnlich, wie es Kohlrausch bei seinen früheren Versuchen[3]) gethan hatte, durch Extrapolation bestimmt worden.

Waren dadurch wirklich die molecularen Endleitfähigkeiten gefunden und war andererseits die angeführte theoretische Untersuchung Nernst's für wässerige Lösungen auf alle indifferenten Lösungsmittel zu übertragen, so musste wieder unter Annahme der Gleichheit der Ueberführungszahlen aus dem Verhältniss jener Grenzwerthe für die alkoholischen und wässerigen Lösungen einer Substanz und ihrer Diffusionsfähigkeit in Wasser sich diejenige derselben Substanz in völlig reinem Alkohol unmittelbar ergeben und von dem hier festgestellten Verhältniss aus wäre eine Erklärung der von Lenz und Arrhenius beobachteten Erscheinung zu versuchen. Eine

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 56. 1892.

2) B. Völlmer, Die moleculare electrische Leitfähigkeit von einigen alkoholischen Lösungen. J. D. Halle 1892.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 151. 1879.

Untersuchung der von Völlmer behandelten Lösungen auf ihre Diffusionsfähigkeit hin musste deshalb eine lohnende Arbeit erscheinen. Es musste dieselbe zugleich eine experimentelle Prüfung der Deutung sein, die Ostwald [1]) in seinem Referat über Völlmer's Arbeit an den experimentellen Ergebnissen derselben vorgenommen hatte.

Hr. Prof. Dorn hatte die Güte, meine Aufmerksamkeit auf diese Fragen zu lenken. Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, diesem meinen hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und Belehrung, die er mir stets bereitwilligst zu Theil werden liess, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Der Umfang und die Methode der Untersuchung.

Waren durch Völlmer's Arbeit auf der einen Seite die zu untersuchenden Substanzen vorgezeichnet, so machte die geringe Löslichkeit derselben in Alkohol eine Ausdehnung der Untersuchung auch auf wässerige Lösungen nothwendig. Denn obwohl Nernst gefunden hatte, dass die theoretisch für unendliche Verdünnungen abgeleitete Formel Werthe lieferte, die mit den bei Concentrationen von drei und mehr Grammmolecülen pro Liter beobachteten recht gut übereinstimmten, schien doch aus den mitgetheilten Zahlen hervorzugehen, dass mit verminderter Concentration die Diffusionsfähigkeit wachse. Ja bei den Salzen des Lithium hatte sich schon bei einer Concentration von drei Grammmolecülen, beim Silbernitrat bei 0,13 Grammmolecülen pro Liter der theoretische Werth überschritten gezeigt. Sollten jetzt wegen der geringen Löslichkeit der Salze in Alkohol ausschliesslich Concentrationen von 0,5 bis 0,05 Grammmolecülen zur Untersuchung gelangen, so musste zunächst darüber Aufklärung versucht werden, wie bei diesen Concentrationen die wässerigen Lösungen sich zu Nernst's theoretischen und den bisher experimentell ermittelten Werthen stellten. Erst auf Grund solcher Parallelversuche erschienen Schlüsse auf das Verhältniss der Endleitfähigkeiten beider Lösungen erlaubt.

Von den bisher verwendeten Methoden zur Untersuchung der Diffusionsfähigkeit von Lösung war in erster Linie die

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 668. 1892.

von S. v. Wroblewski[1]) angegebene in Erwägung zu ziehen, da dieselbe, wie O. Wiedeburg[2]) hervorgehoben hatte, von der unbewiesenen Voraussetzung frei sei, dass die Grösse der Diffusionsfähigkeit von der Grösse der Concentration an den einzelnen Stellen des Diffusionscylinders unabhängig sei. Andererseits jedoch stand der Anwendbarkeit derselben das folgende von Arrhenius[3]) bereits hervorgehobene Bedenken entgegen. v. Wroblewski suchte den theoretisch einfacher zu behandelnden Fall zu verwirklichen, dass das Salz an der Grenze der Lösung stets in das völlig salzfreie Lösungsmittel diffundire. Diese Anforderung war jedoch durch die Versuchsanordnung nur sehr angenähert erfüllt. Vor allem aber durfte diese Methode bei alkoholischen Lösungen nicht angewendet werden, da dieselbe ein völliges Abschliessen des Alkohols gegen Verdunsten und Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft nicht ausführen liess.

Aus demselben Grunde war unzureichend das von Lenz[4]) bereits zur Untersuchung seiner alkoholischen Lösungen benutzte Verfahren, welches von O. E. Meyer empfohlen und von Long[5]) zuerst angewendet war. Schon bei 75procentigem Alkohol gelang es Lenz nur unvollkommen, das Verdunsten der Lösung zu verhindern, da seine Versuchsanordnung die Möglichkeit des Ausgleiches des äusseren Luftdruckes mit dem über seiner Lösung geradezu erforderte.

Arrhenius[6]) hat im wesentlichen die von Scheffer[7]) ausgeführte Modification der Versuche Graham's[8]) zur Anwendung gebracht. Seine Abänderungen bestehen in einer vereinfachten, leichter ausführbaren Herstellung und Handhabung des Scheffer'schen Apparates. Dieselbe durfte ich schon deshalb nicht anwenden, weil die für meine Zwecke höchst wichtige Abschliessung der Diffusionsflüssigkeit gegen

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. **13.** p. 606. 1881.
2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41.** p. 675. 1890.
3) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 86. 1892.
4) Lenz, Mém. de l'academie des sciences de St. Pétersburg. **30.** Nr. 9. 1882.
5) Long, Wied. Ann. **9.** p. 613. 1880.
6) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 51. 1892.
7) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 390. 1888.
8) Graham, Phil. Transact. **151.** p. 183. 1861.

Luftfeuchtigkeit bei Benutzung derselben weniger gut gelingen musste, als bei Verwendung der von Scheffer angegebenen Versuchsanordnung. Deshalb schloss sich mein erster für die vorliegende Untersuchung angefertigter Apparat eng an den von Scheffer benutzten an. Ich beschreibe zunächst diesen und die Handhabung desselben, um dann leichter diejenigen Punkte hervorheben zu können, bei denen für meine Versuche eine Abänderung vorzunehmen rathsam erschien.

Scheffer's Apparat (Fig. 1) bestand aus einer möglichst cylindrischen Flasche von ca. 6,5 cm Höhe und 4,5 cm Weite. In dieselbe passte mit einem glockenförmigen, in den Hals der Flasche eingeschliffenen Ansatz eine Pipette, die durch einen Hahn verschliessbar war, und deren untere enge Röhre im zusammengestellten Apparate bis zum Boden der Flasche reichte. Von der höchsten Stelle des glockenförmigen Verschlusses der Flasche führte zuerst seitlich nach oben gerichtet, dann schräg nach unten gebogen eine Ausflussröhre. Der durch zwei Marken begrenzte erweiterte Theil der Pipette hatte ein Volumen, welches ein Viertel des cylindrischen Theiles der Flasche betrug. Zu einem Versuche wurden zunächst dreimal nacheinander durch Füllen und Entleeren des abgegrenzten Theiles der Pipette drei gleiche Volumina des Lösungsmittels in die Flasche gebracht, dann die Pipette mit der Lösung gefüllt und diese durch geringes Oeffnen des Hahnes langsam unter das Lösungsmittel geschichtet. Sollte der Diffusionsvorgang beendet werden, so wurde eine Lösung von gleicher Zusammensetzung wie die vorher für die unterste Schicht verwendete, wiederum in die Pipette gebracht und solange einströmen gelassen, bis die hierdurch gehobene Flüssigkeit in der Flasche das äusserste Ende des seitlichen Abflussröhrchens erreicht hatte. Der Hahn wurde jetzt geschlossen, Lösung bis zur oberen Marke nachgefüllt, und dann wurden auf diese Weise nacheinander die drei obersten Schichten der Flüssigkeit aus der Flasche gedrängt, gesondert aufgefangen

Fig. 1.

und ihr Gehalt an gelöster Substanz bestimmt. Derjenige der vierten Schicht wurde als Differenz aus der zum Bereiten der Lösung für die unterste Schicht benutzten Menge und der in den drei obersten Schichten an gelöster Substanz ermittelten berechnet.

Bei Arrhenius[1]) war die Pipette mit dem eingeschliffenen Verschluss der Flasche nicht in fester Verbindung. Zum Ansetzen und Beendigen des Versuches wurde ein doppelt durchbohrter Kork benutzt, durch den die Pipette und die Abflussröhre geführt werden konnte. Nachdem die Lösung unter das Lösungsmittel geschichtet war und ebenso, bevor mit dem Verdrängen der oberen Flüssigkeitsschichten begonnen werden konnte, musste die Pipette durch die Flüssigkeit bewegt werden.

Da die theilweise sehr geringe Löslichkeit der Salze in Alkohol mich mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten nöthigte, musste die geringste Bewegung, die beim Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Pipette unvermeidlich war, in höherem Grade als bei Arrhenius das Endresultat stören. Ein später aufgeführter Versuch, bei dem während der Verdrängung der Lösung die Capillare der Pipette sich verstopft hatte und so ein Herausnehmen derselben nöthig wurde, liess in seinen Ergebnissen im Vergleich mit dem nicht gestörten Parallelversuche eine von dem Diffusionsvorgang unabhängige Ausgleichung der Concentration erkennen.

Bei meinen Versuchen enthielt die oberste Schicht selbst nach vier- bis fünftägigem Diffundiren oft nur 3—4 mg fester Substanz. Es musste deshalb eine sichere Bestimmung derselben bis auf $^1/_{10}$ mg versucht werden. Gegenüber den üblichen quantitativen Analysen empfahl sich, da bei meinen Versuchen gleichzeitig immer nur eine Substanz in dem reinen Lösungsmittel zur Anwendung kommen sollte, durch Einfachheit und Sicherheit folgendes Verfahren. Es wurde das Lösungsmittel in einem Trockenofen mit doppelter Wandung und Wasserfüllung unterhalb der Siedetemperatur zur Verdunstung gebracht, und darauf wurden die Rückstände in weiteren Trockenöfen mit Anilin- oder Oelfüllung bei der höchst zulässigen Temperatur völlig getrocknet und dann gewogen. Als Abdampfgefässe er-

1) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**. p. 53. 1892.

wiesen sich am geeignetsten kleine weite Wägegläschen von ca. 50 ccm Inhalt aus dünnem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel (Fig. 2). Bei diesen nahm der unbenetzte Rand im Abdampfofen rasch eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Lösung an, sodass die am Glase emporsteigende Flüssigkeit ihren Alkohol rasch abgab und das Salz noch innerhalb der Gläschen ausgeschieden wurde. Dass bei diesem Verfahren die oft sehr hygroskopische Substanz weder wasserhaltig blieb, noch aber durch die angewandte Hitze zersetzt wurde, wurde durch sorgfältige Regelung der Temperatur gemäss den Angaben des Lehrbuches der Chemie von Schorlemer-Roscow zu erreichen gesucht oder durch besondere Vorversuche festgestellt. Da ferner, wie sich später zeigen wird, nur die Verhältnisse der Rückstände der einzelnen Schichten in Betracht kommen und die Bestimmung des Gehaltes der Grundlösung nach demselben Verfahren erfolgte, waren jedenfalls die relativen Werthe der Salzmengen richtig; allerdings nur in dem Falle, dass die theils durch Wägung, theils durch Rechnung gefundenen Rückstände wirklich zusammen die beim Ansetzen des Versuches in Lösung gebrachte Substanz ausmachten. Bei der Flüchtigkeit des reinen Alkohols schien auch beim vorsichtigsten Abschliessen desselben gegen die Luft des Zimmers ein erhebliches Verdunsten desselben während der drei- bis fünftägigen Dauer des Versuches nicht ausgeschlossen. Ob dasselbe stattgefunden hatte oder nicht, konnte nur durch eine Trennung der vierten Schicht von der verdrängenden Flüssigkeit festgestellt werden. Deshalb wurde zum Verdrängen Quecksilber in Aussicht genommen[1]) und beim Bestellen des ersten Apparates der Glasbläser besonders darauf hingewiesen, den Boden der Flasche möglichst eben und senkrecht zum Cylindermantel zu arbeiten, damit nicht das erste ausströmende Quecksilber in einzelnen Kügelchen von der Mitte des Bodens aus

Fig. 2.

1) Wie ich aus Heft 2, 1893 der Zeitschr. f. phys. Chemie, das mir erst nach Beendigung meiner Versuche zugänglich wurde, ersehe, hat R. Abegg bei seinen Untersuchungen der Diffusion als Verdrängungsflüssigkeit ebenfalls Quecksilber benutzt, im übrigen aber die Versuchsanordnung Arrhenius' angewendet.

seitlich fortrollte. Ausserdem sollte der Glashahn sehr sorgfältig gearbeitet werden, damit derselbe auch ohne Anwendung einer Fettung, die infolge der Löslichkeit derselben in Alkohol fortfallen musste, gut schliesse. Die seitliche Abflussröhre ferner sollte einen inneren Durchmesser von höchstens 2 mm erhalten, damit nicht am Schlusse des Verdrängens, wenn das Quecksilber aus der Diffusionsflasche in die Abflussröhre gelangte, dasselbe in einzelne Tropfen sich löste und ausfloss, ehe der letzte Theil der Lösung im vierten Abdampfgläschen aufgefangen war. Im übrigen sollten Scheffer's Angaben und Maasse innegehalten werden. Der ersten Anforderung genügte der gelieferte Apparat jedoch nicht, und es wurde deshalb eine geringe Abweichung nach unten für die Mitte des Bodens gestattet. Das Verdrängen liess sich dann in der gewünschten Weise vollziehen.

Arrhenius bewirkte die Ebenung des Bodens dadurch, dass er während des ganzen Versuches etwa 1 cm hoch den Boden mit Quecksilber bedeckt hielt. Mir zeigte sich der Rückstand der untersten Schicht schon infolge der kaum zwei Stunden dauernden Verdrängung durch Quecksilber bei einigen Salzen, vor allem beim Silbernitrat, in der Farbe verändert. Die mir mögliche Controlle, die Summe der Rückstände der vier Schichten mit der zum Ansetzen des Versuches verwendeten Salzmenge zu vergleichen, hielt sich nichtsdestoweniger in der Grenze der Fehler, die bei Salzen auftraten, bei denen wie beim Chlorlithium ein störender Einfluss des Quecksilbers ausgeschlossen schien. Deshalb konnten jene Versuche rechnerisch verwerthet und die Verdrängung durch Quecksilber auch hier beibehalten werden, zumal da die dritte Schicht nicht die geringste Veränderung zeigte und so mindestens eine gleiche Sicherheit wie beim Verdrängen durch die ursprünglich verwendete Lösung erzielt wurde. Während der ganzen Versuchsdauer aber die Salzlösung mit Quecksilber in Berührung zu bringen, schien, falls der Gehalt der vierten Schicht direct bestimmt werden sollte, nicht statthaft.

Um das Verdrängen der Flüssigkeitsschichten am Schlusse eines Versuches zu vollziehen, war noch Folgendes zu berücksichtigen. Der untere etwa 7 cm lange Theil der Pipette bestand aus einer Capillare, während der obere Theil, der den

Stöpsel durchsetzte und den Hahn enthielt, 2 bis 3 mm im Durchmesser hatte. Das Volumen des unteren Theiles incl. des erweiterten Uebergangsstückes ergab sich durch Auswägen mit Quecksilber gleich 0,017 ccm, während der nach oben folgende Theil der Pipette bis zur unteren Marke 0,407 ccm fasste. Da die Capillare nur einen Durchmesser von etwa 0,3 mm hatte, so war ein erheblicher Austausch der Concentration der in der Pipette zurückgebliebenen Flüssigkeit mit den am Boden des Gefässes lagernden Schichten nicht zu befürchten, zumal da diese selbst am Schlusse des Diffusionsvorganges ihre Concentration nur wenig geändert hatten. Mit Rücksicht auf das geringe Volumen der Capillare durfte beim Beginn des Verdrängens der Inhalt derselben ohne Gefährdung der Genauigkeit des Resultates zur vierten Schicht gelangen. Denn ein grösseres Volumen der Flüssigkeit entzog sich durch Benetzen der inneren Wände der Flasche, des Glasstopfens und der Ausflussröhre der Messung. Dagegen musste versucht werden, dass der fast $^1/_2$ ccm betragende Inhalt des oberen Theiles der Pipette zurückgehalten wurde. Hierzu erwies sich folgendes Verfahren geeignet. Sollte der Diffusionsvorgang beendigt werden, so wurde vor dem Oeffnen des Hahnes an die Ausflussröhre ein Gummigebläse mit Trockenröhre gelegt und der Ballon desselben dermaassen durch ein Schächtelchen mit Schrot beschwert, dass auch nach vollständigem Oeffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Pipette auf der untern Marke gehalten wurde. Zum Einführen des Quecksilbers diente eine zweite Pipette. Dieselbe war aus einer ca. 7 mm starken Glasröhre gezogen und oben durch ein Stückchen Gummischlauch mit Quetschhahn verschliessbar. Der untere Theil derselben hatte einen so geringen Durchmesser, dass er durch die Bohrung des Hahnes der Pipette des Apparates bis zur Ansatzstelle der Capillare hinabgesenkt werden konnte. Wurde dann der Quetschhahn geöffnet, so floss durch sie mehr Quecksilber aus, als gleichzeitig durch die Capillare des Apparates abfliessen konnte, und die in der Pipette des Apparates befindliche Lösung wurde durch den Hahn hindurch nach oben gedrängt.

Grössere Schwierigkeiten bereitete die Handhabung des Hahnes der Pipette. Derselbe war zwar so gut gearbeitet, dass er auch ohne die nicht anwendbare Fettung sowohl leicht

beweglich war, als auch geschlossen das Weiterfliessen des Alkohols verhinderte. Beiden Anforderungen genügte er aber nur, solange der Schliff zwischen der Hahnhülse und dem Stöpsel von der Lösung benetzt war. Sehr bald nämlich machte sich ein Verdunsten des Alkohols seitlich durch den Schliff bemerkbar, und dadurch ging sowohl die Beweglichkeit als auch das sichere Schliessen des Hahnes verloren. Beide Uebelstände liessen sich dadurch beseitigen, dass der Hahn mit ein wenig Watte umhüllt, diese mit Alkohol getränkt und mit Streifen Guttapercha umwickelt wurde. Letzteres wurde dann durch gelindes Erwärmen zu einer den Hahn luftdicht umschliessenden, dabei aber elastischen und Drehungen des Stöpsels gestattenden Hülle vereinigt. Der so präparirte Hahn genügte allen Anforderungen.

Die Aufstellung des Apparates.

Wegen der grossen Empfindlichkeit meiner Versuche für ungleichmässige Erwärmung wurde das von Arrhenius benutzte Wasserbad nicht angewendet, sondern die Apparate wurden nach dem Vorgange Scheffer's in einem besonders hierzu geeignet scheinenden Kellerraume des Laboratoriums aufgestellt. Ein Versuch, den ich zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Diffusionsfähigkeit in dem von Ostwald[1]) angegebenen Thermostaten ausführte und bei dem die Temperatur innerhalb weniger Hundertstel eines Grades festgehalten wurde, lehrte, dass eine so geringfügige, aber in den einzelnen Schichten ungleich sich vollziehende Temperaturschwankung weit störender sei, als eine sehr langsam sich vollziehende Temperaturänderung um mehrere Zehntelgrade in der Luft des Kellers resp. Zimmers, indem diese gleichzeitig und in gleichem Maasse für alle Schichten sich von Einfluss zeigen musste, während beim Thermostaten, der von unten seine Wärmezufuhr erhielt, die tieferen Schichten doch etwas wärmer gewesen sein werden. Der Apparat selbst wurde in ein Stativ fest eingespannt, das sich noch durch Bleiklötze beschweren liess. Auf diesem Stativ war eine Spiegelglasplatte aufgekittet und diese dann durch die Fussschrauben desselben horizontal eingestellt. Unter dem Boden des Apparates waren drei Lack-

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 565. 1888.

knöpfchen in der Art befestigt, dass der Apparat auf einem horizontal eingestellten Nivellirtischchen möglichst senkrecht stand. Auf diese Weise liess sich bei den einzelnen Versuchen stets eine nahezu gleiche Stellung der Apparate erzielen. Nach erfolgter Aufstellung wurde das Gefäss des Apparates von mehreren Schichten Watte umhüllt, damit sich eine Temperaturschwankung möglichst langsam vollziehe. In den Zwischenraum zwischen Gefäss und Watte ward ein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer gesenkt. Nach beendigtem Ansetzen des Versuches konnte noch über das Ganze eine Papphülle gesetzt werden, aus der das Thermometer nur so weit herausragte, dass das Ablesen der Temperatur möglich war. — Auf die Weise liessen sich Erschütterungen des Apparates recht gut fernhalten.

Der verwendete Alkohol und die Herstellung der Lösungen.

Dem durch Vermittelung des hiesigen chemischen Instituts beschafften 99 procentigen Alkohol wurde nach der von Mendelejeff empfohlenen Methode das Wasser möglichst entzogen. Eine Kochflasche von ungefähr 3 l Inhalt wurde mit frisch gebranntem, in grobe Stücke zerschlagenem Kalk gefüllt; auf denselben wurde soviel Alkohol aufgegossen, dass die Kalkstücke die Oberfläche der Flüssigkeit überragten. Die Kochflasche blieb gut verschlossen mehrere Tage stehen, und dann wurde der Alkohol durch ein Wasserbad von ungefähr 82° C. erwärmt und unter Benutzung eines kleinen Glaskühlers nach Liebig in die unten beschriebene Aufbewahrungsflasche überdestillirt. Der erste Theil des Destillats diente zur letzten Reinigung der Flasche. Erst der folgende Theil wurde zu den Versuchen verwendet. Als Maass, inwieweit auf diese Weise das Wasser zurückgehalten wäre, diente die Bestimmung der Leitfähigkeit des Alkohols. Dieselbe betrug bei 18° im Mittel $0{,}18 \cdot 10^{-10}$ mit Abweichungen bis zu 10 Proc.

Weniger Werth wurde auf eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes des Alkohols gelegt. Das zuerst benutzte Destillat ergab für dasselbe bei 18,38° 0,79019, während nach Mendelejeff's Tabelle für absoluten Alkohol bei dieser Temperatur 0,79082 folgen würde.

Die Aufbewahrungsflasche wurde nach dem Muster der

von Völlmer[1]) verwendeten eingerichtet (Fig. 3). Die nur eben bis durch den Kork reichende Glasröhre trug nur eine Chlorcalciumtrockenröhre; die andere vom Boden der Flasche ausgehende erhielt ebenfalls die *u*-förmige Biegung zum Zurückhalten der Luftfeuchtigkeit. In die Biegung wurde Alkohol gebracht, der dann nicht zu Versuchszwecken verwendet wurde. Weiter war diese Röhre in eine senkrecht nach unten führende ca. 8 cm lange Capillare ausgezogen, die es gestattete, den Alkohol in die Pipette des Diffusionsapparates und in die Gefässe zur Herstellung der Lösungen einzuführen, ohne ihn mit der Luft des Zimmers in Berührung zu bringen.

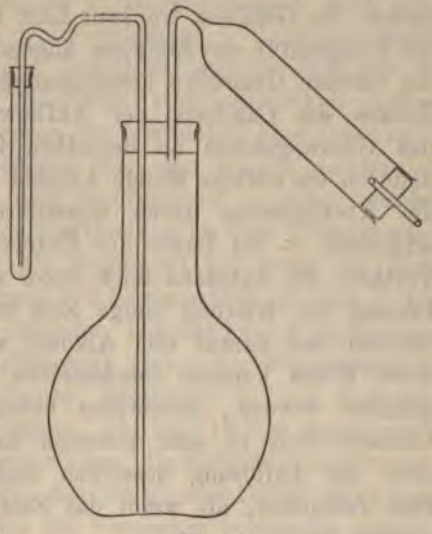


Fig. 3.

Die Salze wurden von Schering in Berlin bezogen mit Ausnahme des Natriumacetats und Silbernitrats, die Kahlbaum lieferte, sodass ihre Reinheit als gesichert angesehen werden konnte.

Es wurde nur immer soviel Lösung bereitet, wie zum Ansetzen eines Versuches nöthig war. Sehr geeignet erwiesen sich hierfür kleine Kochfläschchen von 75 bis 100 ccm Inhalt, welche zum Fernhalten der Luftfeuchtigkeit einen ganz ähnlichen Verschluss wie die Aufbewahrungsflasche für Alkohol erhielten.

In diese wurde erst unmittelbar vor dem Ansetzen eines Versuches von der Substanz, die zur Untersuchung gelangen sollte, das ungefähr beabsichtigte Gewicht gebracht. Dann wurde das Fläschchen in einen Lufttrockenofen, der in seiner oberen Fläche zwei Tuben trug, eingeführt und von oben aus durch den einen Tubus hindurch vermittels des erwähnten Korkes mit den Glasröhren verschlossen, sodass nur die letzteren

1) B. Völlmer, l. c. p. 8.

aus dem Trockenofen herausragten. Durch den anderen Tubus wurde ein Thermometer eingeführt. Es sei noch erwähnt, dass der verwendete Kork kurz vorher durch Kochen in absolutem Alkohol gereinigt und dann getrocknet worden war.

Während des Erhitzens der Substanz wurde in kurzen Zwischenräumen ungefähr eine halbe Stunde hindurch mittels eines Gebläses durch die Trockenröhre Luft eingeblasen. War das Trocknen beendigt, so wurde so rasch als möglich gleichzeitig der Kork gelöst, das Kochfläschchen aus dem Trockenofen genommen, sofort wieder verschlossen und dann solange mittels des Gebläses trockene Luft zugeführt, bis die Substanz die Temperatur des Zimmers angenommen hatte. Dann wurde die kürzere Glasröhre herausgezogen, durch die Bohrung des Korkes die Capillare der Aufbewahrungsflasche eingeführt, das Gummigebläse an derselben in Thätigkeit gesetzt und dadurch die nöthige Menge Alkohol zugeführt, und dann wieder die Korkbohrung durch Glasröhre und Trockenröhre verschlossen. — Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich von Vortheil, die Substanz noch zuvor in Alkohol aufzulösen; die Lösung zur Klärung einige Zeit stehen zu lassen, dann zu filtriren und darauf den Alkohol wieder abzudampfen. Auf diese Weise konnten mechanische Verunreinigungen zurückgehalten werden; ausserdem befand sich dann das so behandelte Salz in sehr porösem Zustande und infolgedessen liess die Auflösung desselben sich in erheblich geringerer Zeit vollziehen, als wenn das Salz ohne weiteres getrocknet worden war.

Um die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten, kam es vor allem darauf an, die Lösung möglichst rasch herzustellen. Deshalb wurde davon Abstand genommen, das Salz nach dem Trocknen nochmals zu wägen. Infolgedessen konnte nicht eine Lösung von genau bestimmter Concentration hergestellt werden. Es ergaben sich so nur selten zwei unmittelbar vergleichbare Resultate: nämlich die Diffusionsfähigkeit einer alkoholischen und wässerigen Lösung von gleicher Concentration. Da aber gewöhnlich eine grössere Reihe von Lösungen derselben Substanz von verschiedener Concentration in geringen Intervallen hergestellt war, so liessen sich leicht durch Interpolation zwei gleich concentrirte Lösungen zur Zusammenstellung bringen.

Die erwähnten Vorversuche, um die Grenze festzustellen, bis zu welcher Temperatur das Salz erhitzt werden müsse, um sein Wasser völlig zu verlieren, ohne andererseits sich hierbei zu zersetzen, führten beim Chlorcalcium zu keiner sicheren Entscheidung. Aus diesem Grunde wurde es von der Untersuchung ausgeschlossen. Von den übrigen von Völlmer untersuchten Substanzen musste das Chlornatrium wegen seiner geringen Löslichkeit zurückbleiben.

Die Berechnung der Diffusionsfähigkeit.

Scheffer's Berechnung der Diffusionsfähigkeit stützt sich auf Stefan's theoretische Untersuchungen.[1]) Letzterer giebt zunächst in einer Tabelle den Gehalt an gelöster Substanz in den aufeinanderfolgenden Schichten einer unendlich hohen Wassersäule, welche zu Beginn des Versuches über einer zwei Schichten hohen Lösung gelagert war, und hieraus auf Grund des Princips der Reflexion und Superposition in einer zweiten Tabelle die entsprechende Salzvertheilung für eine Flüssigkeitssäule von 16 Schichten. Als Argument ist nicht die Zeit selbst, sondern der Ausdruck $h/2\sqrt{kt}$ gewählt, in dem h die Höhe einer der 16 über einander befindlichen Flüssigkeitsschichten, k die Diffusionsfähigkeit und t die Versuchsdauer in Tagen bedeutet. Zu diesem Argument in den Grenzen 0,10 bis 0,60 ist in 16 Columnen, die den 16 von unten nach oben gezählten Schichten entsprechen, die Substanzmenge unter der Voraussetzung angegeben, dass im ganzen 10000 Gewichtstheile derselben beim Beginn des Versuches vorhanden waren.

In Scheffer's Versuchsanordnung stand über seiner Lösungsschicht nur das dreifache Volumen des Lösungsmittels, und es wurde am Schluss des Versuches die in jeder dieser vier Schichten enthaltene Substanz bestimmt. Deshalb musste sich nach dem obigen Princip in seiner untersten Schicht die Substanzmenge der 1., 2., 15. und 16. Schicht Stefan's, in jenes folgenden (von ihm von oben aus gezählten III.) Schicht die der 3., 4., 13. und 14. Schicht; in Scheffer's zweiter Schicht die 5., 6., 11. und 12. Schicht jenes, und in der obersten oder I. Schicht die 7., 8., 9. und 10. Schicht wiederfinden. In seiner Arbeit giebt Scheffer in einer Tabelle für das Argument

1) Stefan, Sitzungsber. der Wiener Akad. **79.** p. 161. 1879.

h^2/kt die zugehörige Menge gelöster Substanz seiner I., II. und IV. Schicht für den Fall, dass die Gesammtmenge derselben 1000 betrug. Er lässt also zunächst die letzte Ziffer der Zahlen Stefan's fort und zweitens die III. Schicht völlig; das letztere mit der Begründung, dass in den von ihm benutzten Grenzen dieselbe fehlerhafte Bestimmung der Quantität gelöster Substanz auf das Resultat von k einen ungleich grösseren Einfluss ausübe, als bei den übrigen Schichten. Dieser Umstand, dass in Scheffer's Arbeit und in allen folgenden unter Benutzung seines Apparates angestellten Untersuchungen (z. B. der des Arrhenius) k immer nur aus denselben drei Schichten berechnet worden ist, hat Wiedeburg[1]) zum Ausgangspunkte einer ungünstigen Kritik dieser ganzen Versuchsanordnung genommen. Er fasst Scheffer's Verfahren so auf, als ob die III. Schicht deshalb ausser Betracht gelassen worden sei, weil sie den aus Stefan's Tabelle berechneten Zahlen sich nicht füge. Er nennt dies „einen Beweis, dass diese Tabellen wegen der Ungültigkeit des Fick'schen Gesetzes zur Berechnung nicht genügen". Trotz einer diesbezüglichen Entgegnung von Seiten Arrhenius' scheint es mir nicht überflüssig, die hier vorliegenden Verhältnisse noch auf eine andere Weise zu untersuchen. Ich habe deshalb aus Stefan's Tabelle auch die Substanzmengen der III. Schicht berechnet und dieselbe gleichzeitig mit denen der anderen Schichten graphisch dargestellt (Fig. 4).[2]) Zugleich sollte aus dieser Zeichnung die günstigste Versuchsdauer für die zu untersuchenden alkoholischen Lösungen ersichtlich werden. Dazu ist den Grössen h und k ein mittlerer Werth aus meiner Versuchsanordnung beigelegt. $h = 0{,}709$ cm bezieht sich auf meinen Apparat B, $k = 0{,}350$ gilt angenähert für NaJ und $AgNO_3$ in Alkohol. Bezeichnet man mit x das Argument h^2/kt der Tabelle Stefan's, so ergiebt $t = h^2/kx$ die Dauer eines Versuches. Dieselbe ist in der Zeichnung p. 190 unter Benutzung der obigen Werthe für h und k in dem Intervall 1,40 bis 6,80 als Abscisse eingetragen, und die zugehörigen Ordinaten sind die Salzmengen, welche sich aus der Tabelle für die vier Schichten ergaben

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41.** p. 675 und Zeitschr. f. phys. Chem. **10.** p. 514. 1892.

2) Vgl. auch die Tabelle p. 192.

(0 bis 700, indem die zum Versuch angesetzte Lösung 1000 Theile des Salzes enthalten sollte.) Die einzelnen Curven sind entsprechend Scheffer's von oben nach unten gezählten Schichten mit I, II, III, IV bezeichnet. Ist die Salzmenge

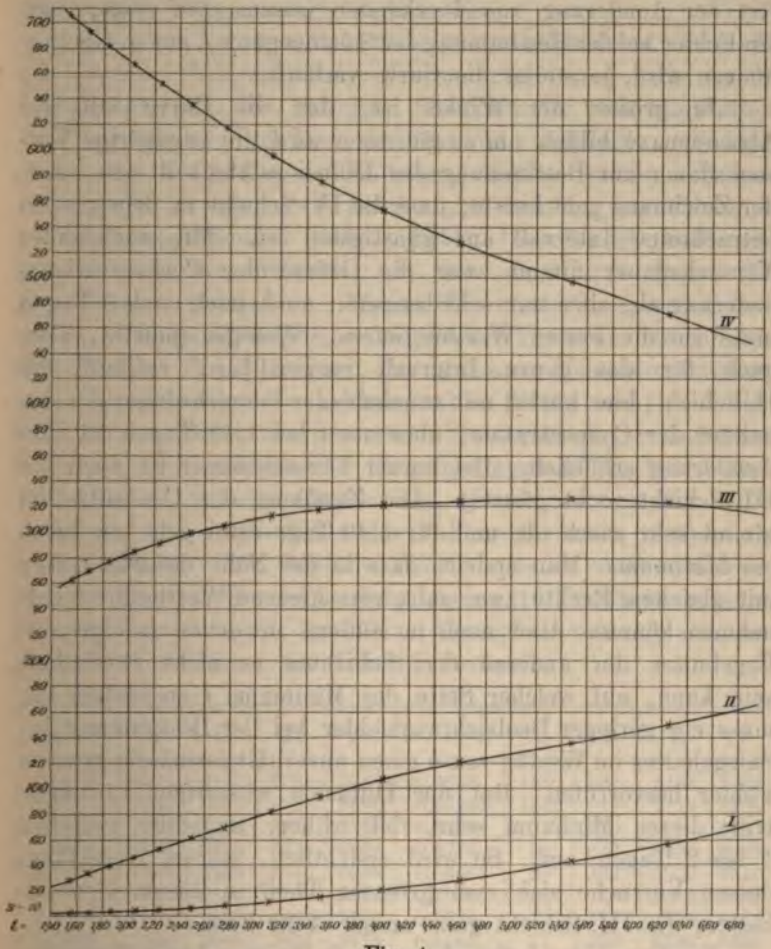


Fig. 4.

einer Schicht in irgend einem Zeitpunkte des Versuches gegeben, so kann man aus der Zeichnung hierzu die Zeitdauer dieses Versuches unter den obigen Voraussetzungen entnehmen. Da nun aber in Wirklichkeit die Zeitdauer und die Salzmengen der einzelnen Schichten beobachtet werden, so wird das aus

der Zeichnung entnommene $t(=h^2/k\,x)$ durch Gleichsetzung mit dem beobachteten t andererseits $k=h^2/x\,t$ zu berechnen gestatten.

t und k ändern sich so umgekehrt proportional, und die Zeichnung wird deshalb für ein gegebenes t zugleich die Art der Aenderung von k erkennen lassen. Sie zeigt, dass ein Fehler bei der Bestimmung der Salzmengen s k um so weniger ändern wird, je steiler die Curve verläuft.

Je grösser der Winkel ist, den die Curve mit der Abscissenaxe bildet, um so günstiger wird die zugehörige Versuchsdauer zur Bestimmung der Diffusionsfähigkeit sein. Aus der Zeichnung geht hervor, dass die IV. Schicht in dem ganzen betrachteten Intervall am günstigsten ist. Mit wachsender Versuchsdauer nimmt zwar die Grösse der Concentrationsänderung ab, aber nur sehr langsam; auch noch nach 5 Tagen muss sie die besten Werthe liefern. Weniger günstig, aber auch für das ganze Intervall verwerthbar, verläuft die II. Schicht; hier wächst mit zunehmender Versuchsdauer die Zunahme der Concentration; aber auch bei 1,40 Tagen ist ihre Aenderung erheblich. Bei kurzer Versuchsdauer ist auch die III. Schicht recht günstig. Die Zunahme der Concentration nimmt sehr rasch ab, und für 5,40 Tage etwa geht sie durch ein Minimum. Man ersieht, dass in der Nähe desselben man mit gleichem Rechte zwei ganz verschiedene Werthe für k entnehmen könnte. Und auch in Fällen, in denen infolge der Ergebnisse der anderen drei Schichten es nicht zweifelhaft sein kann, auf welcher Seite des Minimums t zu suchen ist, muss ein geringer Beobachtungsfehler bei der Bestimmung des Salzgehaltes im Werthe von k einen unverhältnissmässig grossen Fehler hervorrufen. Bei der Diffusion wässeriger Lösungen tritt dieses Minimum sehr viel früher, ungefähr zwischen 1 bis 2 Tagen, auf. So wird ersichtlich, warum Scheffer, dessen Versuche sich zum grössten Theil in diesen Grenzen halten, die III. Schicht ganz ausser Acht liess.

Die Curve der I. Schicht verläuft für eine kurze Versuchsdauer fast parallel der Abscissenaxe, ist also hier zur Bestimmung von k ganz ungeeignet. Die Concentrationsänderung wächst aber sehr bald. Hätte ich die Versuchsdauer bei den alkoholischen Lösungen ungefähr gleich der von Scheffer für seine Versuche benutzten gewählt, so hätte ich nur die II.,

III. und IV. Schicht benutzen können. Da es mir darauf ankam, die gute Verwendbarkeit der Zahlen Stefan's zu zeigen und deshalb möglichst alle Schichten zu benutzen, so musste hierfür, wie aus der Zeichnung ersichtlich, eine Versuchsdauer von etwa 4 Tagen am günstigten sein.

Immerhin lieferten aber die einzelnen Schichten eine recht verschiedene Sicherheit zur Bestimmung von k. Es wurde deshalb den aus den einzelnen Schichten für sich ermittelten Werthen von k verschiedenes Gewicht beigelegt und zwar gleich der Aenderung des Substanzgehaltes, welche sich aus der Tabelle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Argumenten x an der entsprechenden Stelle ergiebt. Dieselbe ist annähernd proportional dem Winkel, um den die Curve gegen die Abscissenaxe geneigt ist. Die so für verschiedene, unter denselben äusseren Bedingungen angestellte Versuche berechneten Mittelwerthe für k zeigten eine grössere Uebereinstimmung untereinander als die arithmetischen Mittel aus den vier Schichten. — Schon aus den ersten Versuchen gingen auf diese Weise so gut untereinander übereinstimmende Ergebnisse hervor, dass es aussichtsvoll erschien, abweichend von Scheffer auch noch die letzte Ziffer der Zahlen Stefan's rechnerisch zu verwerthen. Die folgende Tabelle gibt so unter der Voraussetzung, dass die verwendete Lösung 10000 Theile gelöster Substanz enthält, die für meine Versuchsanordnung sich ergebende Modification der Tabelle Stefan's.

$x=h^2/kt$	I.	II.	III.	IV.	$x=h^2/kt$	I.	II.	III.	IV.
0,0400	2414	2466	2535	2587	0,4096	156	935	3166	5746
0,0484	2330	2431	2568	2666	0,4624	108	817	3114	5960
0,0576	2221	2384	2617	2778	0,5184	76	710	3054	6157
0,0676	2085	2329	2671	2914	0,5776	52	616	2990	6341
0,0784	1935	2265	2735	3068	0,6400	36	533	2920	6510
0,0900	1772	2194	2799	3233	0,7056	24	459	2849	6666
0,1024	1607	2121	2866	3404	0,7744	17	394	2776	6811
0,1156	1440	2048	2934	3576	0,8464	11	338	2706	6945
0,1296	1284	1972	2994	3751	0,9216	8	289	2635	7069
0,1444	1135	1896	3049	3921	1,0000	4	246	2566	7184
0,1600	996	1816	3097	4088	1,0816	3	210	2496	7291
0,1936	755	1660	3172	4411	1,1664	2	179	2429	7390
0,2304	563	1504	3217	4716	1,2544	1	151	2364	7483
0,2704	412	1350	3236	5001	1,3456	1	128	2302	7569
0,3136	300	1203	3230	5267	1,4400	—	108	2241	7650
0,3600	214	1063	3201	5516					

Während bei den wässerigen Lösungen nach der Wägung der Rückstände aus den einzelnen Schichten die erhaltenen Gewichte nur noch auf 10000 als Gesammtsumme zu erweitern waren und dann aus der vorstehenden Tabelle die zugehörigen h^2/kt entnommen wurden, konnte dies bei den alkoholischen Lösungen nicht ohne weiteres geschehen, da am Schlusse des Verdrängens der IV. Schicht sich regelmässig ein Fehlbetrag an Lösung bemerkbar machte. Da bei den wässerigen Lösungen dies niemals auftrat, zuweilen sich sogar ein Tröpfchen Lösung überschüssig zeigte, entsprechend dem zuviel in die Flasche gelangten Inhalt der Capillare der Pipette, war kaum anzunehmen, dass bei den alkoholischen Lösungen während des Verdrängens ein erheblicher Theil der Lösung in den Schliff zwischen dem Hals der Flasche und dem verschliessenden Theil der Pipette gedrängt würde und so sich der Controlle entzöge. Es musste vielmehr der Fehlbetrag dem stärkeren Verdunsten des Alkohols zugeschrieben werden, trotzdem bei den Versuchen die Abflussröhre und die obere Oeffnung der Pipette während der Diffusionsdauer durch Gummischlauchstückchen mit Siegellackverschluss luftdicht abgeschlossen waren. Dasselbe Ergebniss hatte ein Versuch, bei dem vor dem Beginn des Verdrängens der Schliff durch eine Mischung aus Wachs und Vaselin äusserlich gedichtet worden war. Hier musste die im Schliff zurückgehaltene Luft die emporgehobene Lösung am Eindringen verhindert haben, was auch dadurch bestätigt wurde, dass nach der Beendigung des Verdrängens der Theil des Apparates zwischen Hals und Pipette sich unbenetzt zeigte. Erst als in der Folge bereits unmittelbar nach dem Ansetzen des Versuches der Schliff von aussen mit der Wachs-Vaselinmischung gedichtet war, zeigte sich eine erhebliche Abnahme jenes Fehlbetrages. Betrug dieser bei den ersten vier Versuchen im Mittel 0,532 ccm, so zeigte sich derselbe nunmehr auf ungefähr $^1/_5$ dieses Betrages herabgemindert. Deshalb wurde für die folgenden Versuche dies Abdichten des Apparates beibehalten, zumal da wegen der Consistenz dieses Fettes ein tieferes Eindringen desselben in den Schliff nicht zu befürchten war.

Das der IV. Schicht fehlende Volumen v' liess sich leicht dadurch messen, dass das Quecksilber, welches abfloss, solange

das in der Pipette noch nicht die untere Marke erreicht hatte, gesondert aufgefangen und gewogen wurde. Da das Verdunsten der Lösung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Flasche stattgefunden haben konnte, musste ein gleiches Volumen v' beim Verdrängen der 1. Schicht zu viel abgezogen sein; beim Beginn des Verdrängens der II. Schicht zu wenig und am Schluss desselben wieder zu viel in das für diese Schicht bestimmte Abdampfgläschen gelangt sein etc. Um den so begangenen Fehler in Rechnung zu setzen, schien als erste Annäherung geboten, diesen Volumina zwischen der I. und II., II. und III., III. und IV. Schicht die mittleren Concentrationen der angrenzenden Schichten beizulegen. Ein genaueres Resultat musste erhalten werden, wenn man auf die Tabelle Stefan's zurückging und aus den an diesen Stellen — wie aus dem folgenden Schema ersichtlich — aneinander-

$$\begin{array}{ll} \text{I} & \left\{\begin{array}{ll} 8 & 9 \\ 7 & 10 \end{array}\right. \\ \text{II} & \left\{\begin{array}{ll} 6 & 11 \\ 5 & 12 \end{array}\right. \\ \text{III} & \left\{\begin{array}{ll} 4 & 13 \\ 3 & 14 \end{array}\right. \\ \text{IV} & \left\{\begin{array}{ll} 2 & 15 \\ 1 & 16 \end{array}\right. \end{array}$$

grenzenden 7., 10.—6., 11; 5., 12.—4., 13; 3., 14.—2., 15. Schichten jenes die mittleren Concentrationen für die drei Grenzstellen berechnete. Für den Versuch Nr. 11, bei dem jener Fehlbetrag sich am grössten ergab, wurde die Rechnung auf beide Arten durchgeführt.

Die erstere ergab die Correctionen:

$$-10 \quad -27 \quad -38 \quad +75$$

die zweite:

$$-7 \quad -27 \quad -43 \quad +77$$

Da bei der Anwendung der Fettung die Verluste auf $^1/_5$ und weniger der früheren Beträge zurückgingen, mussten beide Arten annähernd dasselbe Resultat liefern. Es wurden deshalb diese Correctionen vor allem mit Rücksicht darauf, dass sie immer nur eine Annäherung blieben, da das allmähliche Verdunsten sich nicht in Rechnung setzen liess, nach der ersteren, leichter auszuführenden Methode berechnet. Völlig unberücksichtigt bleiben durften dieselben aber unter keinen Umständen,

da der Fehlbetrag bei der IV. Schicht und die Ueberschüsse bei den ersten drei Schichten in dem benutzten Theil der Tabelle das Endresultat nach ein und derselben Seite beeinflussten, nämlich eine annähernd gleiche Erhöhung des Werthes für k hervorriefen.

Die Constanten der Apparate.

Nachdem der erste Apparat (A) in der beschriebenen Weise abgeändert war, standen mir im ganzen gleichzeitig vier Apparate zur Verfügung. Deshalb wurde von diesem Zeitpunkte ab dieselbe Lösung gewöhnlich gleichzeitig in zwei Apparaten untersucht. Dieselben sind mit A', B, C, D bezeichnet.

Das Volumen der Pipette zwischen den beiden Marken wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und ergab für:

A	A'	B	C	D
15,509	17,583	21,489	23,225	20,608 ccm.

Die Höhe der Schichten in den Apparaten wurde nach dem Vorgange Scheffer's dadurch bestimmt, dass viermal nacheinander Quecksilber in die Pipette bis zur oberen Marke gefüllt, dann in die Flasche strömen gelassen wurde, bis es die untere Marke erreicht hatte, und ein jedes Mal mittels eines Kathetometers die Niveauänderung des Quecksilbers in der Flasche zwischen den einzelnen Füllungen gemessen wurde. Die für die Berechnung erforderliche mittlere Höhe wurde erhalten, indem nur aus der gemessenen Höhe der I., II. und III. Schicht das Mittel gebildet wurde, da die der IV. Schicht wegen der Unebenheiten des Bodens nicht mit derselben Genauigkeit messbar war. Diese Höhen können zugleich zur Beurtheilung dienen, inwieweit es gelungen war, das Diffusionsgefäss cylindrisch herzustellen. Dieselben betrugen für:

				Mittel
A	1,156	1,164	1,169	1,1630 cm
A'	1,336	1,319	1,347	1,3340 „
B	1,420	1,421	1,434	1,4250 „
C	1,484	1,485	1,487	1,4853 „
D	1,326	1,330	1,333	1,3297 „

Da Stefan seine Berechnungen der Versuchsanordnung Graham's angepasst hatte, bei der die beiden untersten der

16 Schichten beim Beginn des Versuches die Lösung enthielten, ist von der obigen mittleren Höhe stets nur die Hälfte bei Benutzung der Tabelle in Rechnung zu setzen.

Die Apparate *A'* und *D*, die von einem hiesigen Glasbläser angefertigt waren, erhielten leicht Sprünge, da sie offenbar schlecht gekühlt waren. Durch die Ausbesserungen wurden ihre Dimensionen etwas geändert. Es ist deshalb in der nachfolgenden Mittheilung der Versuche stets die Angabe über die Dimensionen des benutzten Apparates enthalten.

Die Bestimmung der Concentration der verwendeten Lösung.

Die Concentrationen der verwendeten Lösungen wurden anfangs in der Weise bestimmt, dass die mit der Lösung gefüllte Pipette zunächst in ein Abdampfgläschen entleert wurde, damit der Salzgehalt der Grundlösung ebenso wie derjenige der einzelnen Schichten nach Beendigung des Versuches bestimmt werden konnte. Erst eine zweite Füllung der Pipette fand zum Ansetzen des Versuches Verwendung. Von dem Zeitpunkte ab, dass stets zwei Apparate gleichzeitig mit derselben Lösung angesetzt wurden, wurden zuerst beide Pipetten mit Lösung beschickt und von dem Rest derselben ein Abdampfgläschen, das ähnlich wie ein Pyknometer eingerichtet war, gefüllt.

Das Volumen desselben war vorher durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, und so konnte hernach leicht aus dem Gewicht des Rückstandes und dem Moleculargewicht der Substanz die Anzahl Grammmolecüle berechnet werden, die die verwendete Lösung im Liter enthielt.

Die so bestimmte Concentration diente jedoch nur dazu, um die aus den vier Schichten am Schluss des Versuches erhaltene Gesammtmenge zu controlliren. Letztere und das bekannte, von den beiden Marken begrenzte Volumen der Pipette bestimmten die Concentration der zu dem Versuch verwendeten Lösung.

Die aus der Controllösung für das Volumen der Pipette berechnete Salzmenge wich von derjenigen, welche sich als Summe der Rückstände aus den vier Schichten ergab, gewöhnlich nur um wenige Zehntelmilligramme ab. Versuche, bei denen diese Abweichung mehr als 2 mg betrug, wurden als gestört verworfen.

Die Versuchsdauer.

Als Beginn des Versuches hatte Scheffer den Augenblick gerechnet, in dem damit begonnen wurde, die Lösung unter das Lösungsmittel zu schichten; als Schluss galt der Zeitpunkt der beginnenden Verdrängung der III. Schicht. In meinen Versuchen dauerte das Verdrängen einer Schicht ungefähr 20 bis 30 Minuten. Durch unvermeidliche Verzögerungen dehnte sich in Ausnahmefällen das Verdrängen der gesammten Lösung sogar über zwei Stunden hinaus. Es schien deshalb angemessen, für eine jede Schicht eine besondere Versuchsdauer in Rechnung zu bringen, und zwar von dem mit Scheffer gleich gezählten Anfang des Versuches bis zu dem Zeitpunkte, in dem die Hälfte einer jeden Schicht verdrängt war. Dazu wurde Anfangs- und Endzeitpunkt des Verdrängens für eine jede Schicht notirt. So wurde berücksichtigt, dass für die letzten Schichten der Diffusionsvorgang noch andauerte, während die I. Schicht bereits abgetrennt war. Da nach Entfernung der III. Schicht der Diffusionsvorgang beendigt ist, wurde die Zeitdauer für die IV. Schicht gleich der für die III. in Rechnung gesetzt.

Fortsetzung folgt.

12. *Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgam-Concentrationselementen; von Th. Des Coudres.*

Ein homogenes Amalgam werde als thermoelectrisch wirksames Metall in einen Schliessungskreis eingeschaltet. An den Stellen mit Temperaturgefälle muss dann zu den eigentlich thermoelectrischen Vorgängen und zu den Erscheinungen der Wärmeleitung drittens noch hinzutreten ein Diffusionsstrom des im Quecksilber gelösten Metalles. Wir haben ja ganz die Anordnung des C. Ludwig'schen Versuches über die „Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Flüssigkeiten". [1])

Arbeiten von Lindek[2]), Ramsay[3]), Tamman[4]), von Turin[5]) und G. Meyer[6]) scheinen zu lehren, dass in gewissen Concentrationsgrenzen für den osmotischen Druck auch bei Metallen, welche in Quecksilber gelöst sind, die Gasgesetze gelten. Alsdann aber lässt sich der Endzustand im voraus angeben, welchen die durch Temperaturverschiedenheiten hervorgerufene Diffusion herzustellen sucht; in dem asymptotisch erreichten Gleichgewichtszustande verhalten sich

1) Ludwig, Wien. Akad. Ber. **20.** p. 539. 1856.; Ch. Soret, Arch. de Genève 3. ser. **2.** p. 48. 1879 u. **4.** p. 209. 1880.

2) Lindek, Wied. Ann. **35.** p. 311. 1888.

3) Ramsay, Ostw. Zeitschr. **3.** p. 359. 1889; Journ. Chem. Soc. **54.** p. 521. 1889.

4) Tamman, Ostw. Zeitschr. **3.** p. 441. 1889.

5) v. Turin, Ostw. Zeitschr. **5.** p. 340. 1890 u. **8.** p. 141. 1891.

6) G. Meyer, Wied. Ann. **40.** p. 244. 1890 und Ostw. Zeitschr. **7.** p. 477. 1891. — Wenn in diesen Abhandlungen mehrfach der Ausdruck Moleculargewicht der gelösten Metalle gebraucht wird, so ist natürlich zu beachten, dass ein Satz wie „Zink ist in Quecksilber bei hinreichender Verdünnung der Lösung als Atom vergast" aus Messungen osmotischer Drucke zunächst nur in dem Sinne gefolgert werden kann: in flüssigem Zinkamalgam hat der gelöste Körper die Molecularformel $ZnHg_x$, wo x Null sein kann, aber nicht Null zu sein braucht. Man bezeichnet das Hg_x hier gemeiniglich als „angelagert" (vgl. z. B. Wiedemann-Ebert, Physik. Prakt. 2. Aufl. Braunschw. 1893. p. 162 „Benzolate").

die Concentrationen umgekehrt wie die absoluten Temperaturen. Der zeitliche Verlauf des Vorganges dagegen und die Geschwindigkeit der Diffusion wird abhängen vom Reibungswiderstande, den der diffundirende Stoff im Quecksilber findet. Wie Nernst[1]) ausgerechnet hat, steht die Kraft K, welche einer in Lösung befindlichen Gramm-Molekel die Geschwindigkeit 1 cm 1 sec ertheilt, zur gewöhnlichen sogenannten Diffusionsconstanten k[2]) in der Beziehung

$$(1) \qquad K = \frac{1}{k} 2{,}30 \,.\, 10^4 (1 + 0{,}0_2 367\, t)\, \text{kg Gew.},$$

wo t Celsiusgrade bedeuten. Derartige Ueberlegungen zeigen, in welcher Weise der Diffusionscoefficient k bei thermoelectrischen Versuchen über verdünnte Amalgame vielleicht eine Rolle spielen kann.

Wir fragen nach einem experimentellen Wege zur quantitativen Bestimmung von k. Die im Folgenden mitgetheilten Methoden sind in mehrfacher Hinsicht analog derjenigen H. F. Weber's[3]) zur Bestimmung des Diffusionsconstanten von Electrolyten. Sie können bei solchen Metallen angewandt werden, die sich mit Quecksilber zu einer Volta'schen Zelle vereinigen lassen und hier den negativen Pol bilden.

Ein cylindrisches Gefäss (Fig. 1) sei in seinem unteren Theile A mit Quecksilber gefüllt. Darüber befinde sich Zinkvitriollösung B. Die in diese eintauchenden Zinkelectroden d und e werden von Glasröhrchen umgeben, deren untere Enden aufwärts gebogen sind. Es soll das ein etwaiges Herabfallen von Zinktheilchen auf die Quecksilberoberfläche verhüten. f und g sind eingeschmolzene Platindrähte. Die Electroden d und f mögen mit einer electrometrischen Vorrichtung verbunden sein. Das Electrometer (bez. compensirte Galvanometer) wird als Potentialunterschied die electromotorische Kraft eines Elementes Zink, Zinkvitriol, Quecksilber anzeigen. Jetzt werde während der Zeit T von $t = 0$ bis $t = T$ ein Strom von constanter Intensität J in der Richtung von e nach g durch die Zelle geschickt. Das Quecksilber erfährt dann an seiner

1) Nernst, Ostw. Zeitschr. 2. p. 616. 1888.
2) Jedoch cm sec, nicht cm Tag zu Grunde gelegt.
3) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 536. 1879.

Oberfläche Amalgamation; die Potentialdifferenz zwischen d und f muss abnehmen. Im Augenblicke $t = T$ unterbrechen wir den Strom J. Das auf der Quecksilberoberfläche niedergeschlagene Zink diffundirt weiter ins Innere des Quecksilbers: das Electrometer lässt ein Wiederanwachsen der Potentialdifferenz zwischen d und f erkennen.

Solange der osmotische Druck des Amalgames den Gasgesetzen folgt, solange hängt diese Potentialdifferenz E zwischen dem Zinkstab und der zinkhaltigen Quecksilberoberfläche in folgender Weise ab von der Concentration u (in $g : cm^3$) des Amalgames an der Grenzfläche von Quecksilber und Zinksulfat[1]):

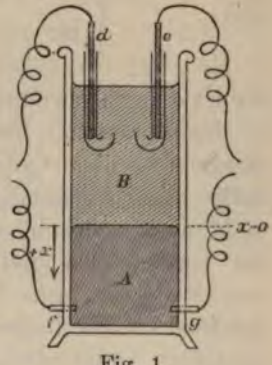


Fig. 1.

$$(2)\quad E = \frac{0{,}86}{N}\,\vartheta\,.\,\log\text{nat}\frac{v}{u}\,.\,10^{-4}\ \text{Volt.}$$

ϑ bedeutet die absolute Temperatur; $N = w\,.\,n$, das Product der Werthigkeit des Metalles in der Salzlösung mal seiner Atomzahl im Molecül, wenn es von Quecksilber metallisch gelöst ist. N beträgt für Zink: 2.[2]) Der Werth der Constanten v ist für das feste Metall charakteristisch und muss durch den Versuch bestimmt werden. v fällt ganz heraus, wenn wir den Ausdruck E_{12} für die Differenz der electromotorischen Kraft unseres Elementes bei den Amalgamoberflächenconcentrationen u_1 und u_2 bilden

$$(3)\quad E_{12} = \frac{0{,}86}{N}\,.\,\vartheta\,.\,\log\text{nat}\frac{u_1}{u_2}\,.\,10^{-4} = \frac{1{,}981}{N}\,.\,\vartheta\,.\,\log\text{brigg}\frac{u_1}{u_2}\,.\,10^{-4}\ \text{Volt.}$$

Um die Ausbreitung des Zinkes im Quecksilber rechnerisch zu verfolgen, führen wir die Coordinate x ein; sie soll den Abstand eines Volumenelementes von der Trennungsebene Amalgam, Zinkvitriol bezeichnen. Für den ersten Theil unseres Versuches wird dann u die Concentration an einer beliebigen Stelle der metallischen Lösung eine Function von

1) Ueber den Zahlenfactor (Nernst's „electrolytische Gasconstante") vgl. Everett, „Phys. Einh. u. Const. Deutsche Ausg." 1888. p. 114 u. 34; Nernst, Ostw. Zeitschr. 4. p. 138. 1889; auch Warburg, Wied. Ann. 38. p. 330. 1889.

2) Vgl. v. Turin, G. Meyer, Lindek, Tamman l. c.

x und t, für den zweiten Theil eine Function von x, T und t sein.

Im Innern des Amalgames gilt die Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{4}$$

wo k wieder die Diffusionsconstante bedeutet[1]); das Fick'sche Gesetz ist eben auch ein Gasgesetz. Die Grenzbedingungen für die Zeit des Ladungsstromes sind:

$$\text{(Ia)} \qquad \begin{cases} \text{für } t = 0 & u = 0 \\ \text{für } x = 0 & \dfrac{\partial u}{\partial x} = -c = -\dfrac{hJ}{q \cdot k}. \end{cases}$$

Es ist q der Querschnitt des Cylinders, h die vom Strom Eins in der Zeiteinheit niedergeschlagene Zinkmenge. Die untere Grenzfläche des Cylinders denken wir uns unendlich fern. Sollte diese Annahme bei einer praktischen Versuchsanordnung nicht mehr gemacht werden können, so würde man doch bei der vorliegenden und bei den folgenden Aufgaben zunächst vom Falle des sehr langen Cylinders ausgehen und nachher das Stefan'sche Reflexionsprincip[2]) anwenden. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung unter den Grenzbedingungen I lautet:

$$\text{(Ib)} \qquad u = -cx + \frac{2c}{\sqrt{\pi}} x \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{2c\sqrt{kt}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4kt}}.$$

Daraus ergeben sich als Bedingungsgleichungen für die Zeit des Abklingens der Polarisation, d. h. für $t > T$:

---

1) Um eine unseren Grenzbedingungen angepasste Integration der „Diffusionsgleichung" durchführen zu können, müssen wir nämlich von der Wiedeburg'schen „Erweiterung des Grundgesetzes" absehen, d. h. wir müssen uns auf ein so kleines Intervall der u beschränken, dass den Thatsachen durch das Fick'sche Gesetz auch ohne Correctionsglied genügend entsprochen wird, ein Intervall, in welchem von dem Concentrationscoefficienten der Diffusionsconstanten abgesehen werden kann (vgl. Wiedeburg, Wied. Ann. **41.** p. 680. 1890).

2) Wiener Akad. Ber. **79.** (2) p. 166 und 174. 1879.

$$\text{(IIa)}\quad \begin{cases} \text{für } t = T \quad u = -cx + \dfrac{2c}{\sqrt{\pi}}\, x \displaystyle\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kT}}} e^{-\beta}\, d\beta + \dfrac{2c\sqrt{kT}}{\sqrt{\pi}}\, e^{\frac{-x^2}{4kT}}, \\ \text{für } x = 0 \quad \dfrac{\partial u}{\partial x} = 0. \end{cases}$$

Nach bekannten Methoden kann aus der particulären Lösung der Diffusionsgleichung $u = e^{-k\alpha^2 t} \cdot \cos \alpha x$ auch der Ausdruck abgeleitet werden, welcher die Bedingungen (II) erfüllt und der Gleichung (4) genügt:

$$\text{(IIb)}\quad u = \frac{2cx}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{k(t-T)}}}^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{2c\sqrt{kt}}{\sqrt{\pi}}\, e^{\frac{-x^2}{4kt}} - \frac{2c\sqrt{k(t-T)}}{\sqrt{\pi}}\, e^{\frac{-x^2}{4k(t-T)}}.$$

Für $x = 0$, das ist für den zeitlichen Verlauf der Concentrationsänderung des Zinks an der Quecksilberoberfläche, erhalten wir während der Beladung mit Zink, solange also $t < T$:

$$\text{(5)}\qquad u_{(x=0)} = 2\,\frac{hJ}{q}\,\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{\pi k}},$$

nach Unterbrechung des Stromes, d. h. $t > T$:

$$\text{(6)}\qquad u_{(x=0)} = 2\,\frac{hJ}{q} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \left(\sqrt{t} - \sqrt{t-T}\right).$$

Die Combination der Formel (2) und (5) oder (6) gestattet offenbar eine Bestimmung des gesuchten Werthes k aus h, J, q, t, T, v, N, ϑ und E. Ueber die experimentelle Durchführbarkeit derartiger Bestimmungee ist schon an anderem Orte berichtet worden.[1]) Die Potentialdifferenzen E wurden mit empfindlichem Galvanometer und sehr grossem Widerstande (über 10^5 Ohm) nach der Methode des ersten Ausschlages bestimmt. Um ein Urtheil darüber zu gestatten, wie weit die bisher mitgetheilten Rechnungen durch die damaligen Versuche bestätigt wurden, sei eine Messungsreihe als Beispiel hergesetzt.

1) Verh. d. Ges. Naturf. u. Aerzte zu Bremen 1890. II. Theil. p. 55. Leipzig 1891; Beibl. **15.** p. 331. 1891.

Temperatur 20° C. $T = 10'$

t_1	t_2	E_{12} beob.	ber.
15'30''	20'	0,00232 Volt	0,00246 Volt
20'	30'	0,00344 „	0,00334 „
30'	40'	0,00199 „	0,00215 „
40'	50'	0,00166 „	0,00160 „
50'	110'	0,00503 „	0,00535 „
		0,01444 Volt	0,01490 Volt

Die Berechnung von E_{12} geschah nach der aus den Gleichungen (3) und (6) für $\vartheta = 293^0$ folgenden Formel:

$$E_{12} = \frac{0{,}058}{N} \operatorname{tg} \frac{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_1 - T}}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_2 - T}} \text{ Volt.}$$

Die Uebereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist besser, als im Hinblicke auf zwei Hauptfehlerquellen der Methode zu erwarten gewesen war. Erstens ist es, sofern nicht sehr grosse und dabei constante electromotorische Kräfte zur Verfügung stehen, recht schwierig, die Stromstärke J während der Zeit T völlig unverändert zu erhalten, da sich im Stromkreise ja die ihrer Natur nach variabele electromotorische Kraft der Amalgamzelle selbst befindet. Sodann wird bei Verbindung der Electroden f und d mit dem Galvanometer oder einem Electrometer von nicht ganz vollkommener Isolation immer etwas Zink von d nach A übergeführt. Nur durch umständliche Versuchsanordnungen (Compensationsamalgamelemente u. dgl.) lassen sich beide Fehlerquellen unschädlich machen.

Man wird darum vielmehr versuchen, die variabele eigene electromotorische Kraft des Elementes Zink, Zinkvitriol, Quecksilber selbst zur Erzeugung des polarisirenden Stromes zu verwenden und folgenden Weg einschlagen: Nach Entfernung der bedeutungslos gewordenen Electrode e werden im Zeitpunkte $t = 0$ der Zinkstab d und das anfangs reine Quecksilber A mit dem Galvanometer verbunden und der Abfall des Stromes

$$(7) \qquad J = \frac{M}{W} \log \text{nat} . \frac{v}{u_{(x=0)}} . \text{ Ampère}$$

mit der Zeit beobachtet. W ist hier der Gesammtwiderstand des Galvanometerkreises in Ohm, M eine Abkürzung für $(0{,}86/N) . \vartheta . 10^{-4}$. Das Experimentelle gestaltet sich dann im Principe wenigstens denkbar einfach. Was weiter die Rech-

nungen angeht, so wäre als Grenzbedingung für $x = 0$ zu schreiben:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{h\,i}{q\,k} = -\frac{h}{q\,k} \cdot \frac{M}{W} \log \text{nat} \frac{r}{u_{(0\,t)}}.$$

Wir ziehen es jedoch vor, die

Theorie

etwas allgemeiner zu entwickeln. Es sei an der Grenze

$$x = 0 \qquad \frac{\partial u}{\partial x} = -\psi(u_{(0\,t)}),$$

wo ψ eine beliebige Function und $u_{(0\,t)}$ die Werthe von $u_{(x\,t)}$ für $x = 0$ bezeichnet. Unser Problem lautet demnach: u_0 = Function von t so zu bestimmen, dass diese Grösse die Werthe einer Function u von x und t für $x = 0$ darstellt, wenn $u_{(x\,t)}$ definirt ist durch die partielle Differentialgleichung

(III a)
$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

und die Nebenbedingungen

$$\text{für } t = 0 \qquad u = 0,$$

$$\text{für } x = 0 \qquad \frac{\partial u}{\partial x} = -\psi(u).$$

Diese Aufgabe ist insofern von etwas umfassenderer physikalischer Bedeutung, als man auf sie geführt wird, wann immer der zeitliche Verlauf der Stromstärke in einem Kreise zu berechnen ist, wo „Polarisationsproducte" an „Flächen" ausgeschieden und durch Diffusion abgeführt werden. Auch die Peltierwärme kann man z. B. als ein derartiges Polarisationsproduct ansehen.

Es seien drei zu Anfang mit reinem Lösungsmittel gefüllte hinlänglich hohe congruente Diffusionsglieder H, 1 und 2 (Fig. 2) gegeben. In die Grenzfläche $x = 0$ von H trete während der Zeit $t = 0$ bis $t = t_1$ pro Secunde das Quantum q_1, während des Intervalles $t = t_1$ bis $t = t_2$ pro Secunde das Quantum q_2 eines diffussionsfähigen Stoffes ein. Für das Gefäss 1 betrage die Intensität des Eintrittsdiffussionsstromes von $t = 0$ bis $t = t_1 : q_1$, von $t = t_1$ bis $t = t_2$: Null. In dem Cylinder 2 trete erst vom Augenblicke $t = t_1$ an Diffusionssubstanz ein und zwar q_2 Masseneinheiten in jeder Zeiteinheit. Infolge

des Summationsprincipes der Integrale der Diffussionsgleichung gilt dann, wenn wir uns auf das Zeitintervall $t = 0$ bis $t = t_2$ beschränken, der Satz: Die Concentration u des diffundirenden Körpers im Cylinder H am Orte (= in der Schicht) x und zur Zeit t ist gleich der Summe der Concentrationen desselben Stoffes zu gleicher Zeit und gleich weit von der Grundfläche in den Gefässen 1 und 2. Statt zweier Einströmungsgeschwindigkeiten und zweier Hülfsglieder hätten deren je n angenommen werden können. Durch diese Erwägungen wird folgende Rechenweise an die Hand gegeben.

Wir zerlegen den Zeitraum von $t = 0$ bis $t = t$ in n gleiche Theile Δt_1, $\Delta t_2 \ldots \Delta t_n \ldots \Delta t_{n-1}$, Δt_n und nennen die Zeiten von $t = 0$ bis zum Ende dieser einzelnen Zeitabschnitte t_1, $t_2 \ldots t_m \ldots t_{n-1}$, $t_n = t$. Wird n genügend gross gewählt, so können die während des Zeittheilchens $\Delta t_m = t_m - t_{m-1}$ herrschenden Werthe

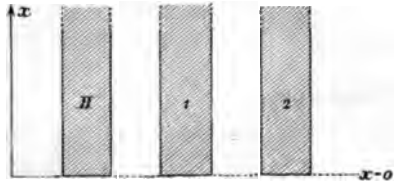


Fig. 2.

$$u_{(x,\,t_m)} = u_m$$

als constant betrachtet werden (d. h. als nur von x, nicht mehr von t abhängig). Die gesuchte Function u aber lässt sich dann als eine Summe auffassen

$$u = \Delta u_1 + \Delta u_2 \ldots + \Delta u_m \ldots + \Delta u_{n-1} + \Delta u_n ,$$

wo das allgemeine Glied Δu_m, eine Function von x, t, Δt_m und $t_m (< t)$, durch folgende Bedingungen definirt ist

$$\frac{\partial \Delta u_m}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \Delta u_m}{\partial x^2}$$

und

für $t = t_m$: $\quad \Delta u = 0_m$

für $x = 0$

von $t = t_m$ bis $t = t_m + \Delta t_m$: $\quad \frac{\partial \Delta u_m}{\partial x} = -\psi(u_m)$

von $t = t_m + \Delta t_m$ bis $t = t$: $\quad \frac{\partial \Delta u_m}{\partial x} = 0.$

Das Symbol $\psi(u_m)$ bezeichnet hier einen Mittelwerth der Function ψ innerhalb des Zeitintervalles Δt_m. $\psi(u_m)$ ist sonach eine Constante und die Partialaufgabe der Bestimmung

von Δu_m einfach die Combination unserer obigen Probleme (I) und (II), welche Aufgaben aus eben diesem Grunde einleitungsweise etwas ausführlicher besprochen worden sind. Man braucht in (I) und (II) nur den Anfangspunkt der Zeit um t_m zu verschieben und statt $T: \Delta t_m$ statt $c: \psi(u_m)$ zu schreiben, dann erhält man:

$$\Delta u_m = \frac{2\psi(u_m)}{\sqrt{\pi}} \int_{2\sqrt{k(t-t_m)}}^{x} e^{-\beta^2} d\beta + \frac{2\psi(u_m)\sqrt{k(t-t_m)}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4k(t-t_m)}}$$

$$- \frac{2\psi(u_m)\sqrt{k(t-t_m-\Delta t_m)}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4k(t-t_m-\Delta t_m)}}$$

und für $x = 0$, also

$$\Delta u_m = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}} \cdot \psi(u_m) \cdot (\sqrt{t-t_m} - \sqrt{t-t_m-\Delta t_m}).$$

Wir heben mit dem constanten Factor $\psi(u_m)$, geben darauf dem m seine aufeinanderfolgenden Werthe $1,2 \ldots n$ und summiren

$$\sum_1^n{}_m \frac{\Delta u_m}{\psi(u_m)} = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}} \sum_1^n{}_m (\sqrt{t-t_m} - \sqrt{t-t_m-\Delta t_m}).$$

Diese Gleichung convergirt für $n = \infty$ nach

$$\int_{u_{(0\,0)}}^{u_{(0\,t)}} \frac{du}{\psi(u)} = \sqrt{\frac{k}{\pi}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}}.$$

(IIIb)
$$\int_0^{u_{(0\,t)}} \frac{du}{\psi(u)} = 2\frac{\sqrt{k}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}.$$

Das ist die gesuchte Beziehung zwischen t und der Concentration u an der Oberfläche ($x = 0$).

Der Liebenswürdigkeit der Hrn. C. Neumann und A. Mayer danke ich den freundlichen Hinweis, dass die im Vorstehenden mitgetheilte physikalische Integrationsweise streng analytisch nicht ohne weiteres befriedigt. Es gilt darum, die

Aufgabe (III a) auch allgemein, d. h. für einen beliebigen Werth von x, auf Quadraturen zurückzuführen. Die Zwischenrechnungen, durch welche man an der Hand der Fourier-Cauchy'schen Methoden zum allgemeinen Integrale gelangt, sind zwar im Principe ganz einfach, jedoch ziemlich weitläufig und nichts weniger als elegant. Ich beschränke mich deshalb darauf, nur das Endresultat meiner diesbezüglichen Rechnungen mitzutheilen und dann nachzuweisen: Erstens, der für $u_{(x\,t)}$ gefundene Ausdruck genügt in der That der partiellen Differentialgleichung und den Nebenbedingungen (III a); zweitens, die Lösung geht für $x = 0$ in die Gleichung (III b) über.

Die Grenzbedingungen für $t = 0$ können wir insofern noch etwas verallgemeinern, als wir für $t = 0 : u = u_{(00)}$ einer beliebig gegebenen Constanten setzen. In der That wird man bei Anstellung von Versuchen dem praktisch doch nur idealen „reinen Quecksilber" meist ein sehr verdünntes Amalgam von bestimmtem Procentgehalte (u_{00}) vorziehen.

Es soll also $u_{(x\,t)}$ so bestimmt werden, dass

$$\text{(III a*)}\quad \begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = k\,\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \text{und} \\ \text{für } t = 0 \qquad u = u_{(00)} \\ \text{für } x = 0 \qquad \dfrac{\partial u}{\partial x} = -\,\psi'(u) \end{cases}$$

Wir behaupten: die Lösung lautet

$$\text{(III c)}\quad \begin{cases} \text{(8)}\quad u = \sqrt{\dfrac{k}{\pi}} \displaystyle\int_0^t \varphi(\lambda)\, e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}} \cdot (t-\lambda)^{-\frac{1}{2}}\, d\lambda + u_{00}, \\ \text{wenn } \varphi(\lambda) \text{ definirt ist durch} \\ \text{(9)}\quad \displaystyle\int_{\varphi(0)}^{\varphi(\lambda)} \frac{1}{\nu}\,\frac{d\chi(\nu)}{d\nu}\,d\nu = 2\sqrt{\frac{k\lambda}{\pi}} \qquad \varphi_0 = \psi'(u_{00}), \\ \text{während} \\ \text{(10)}\quad \chi\left(\psi(\nu)\right) = \nu, \end{cases}$$

d. h. von den Gleichungen $\chi(\nu) = \mu$ und $\psi'(\mu) = \nu$ sei die

eine die Auflösung der anderen, χ sei die inverse Function von ψ.

Zunächst genügt u der Differentialgleichung, denn in

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \left[\sqrt{\frac{k}{\pi}}\,\varphi(t)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\,(t-\lambda)^{-\frac{1}{2}}\right]_{\lambda=t}$$

$$+\sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\left\{\frac{x^2}{4k}(t-\lambda)^{-\frac{5}{2}} - \frac{1}{2}(t-\lambda)^{-\frac{3}{2}}\right\} d\lambda$$

ist das erste Glied gleich Null, wie Reihenentwickelung von

$$e^{-\frac{a^2}{t}}\cdot t^{-\frac{1}{2}}$$

zeigt, also

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\left\{\frac{x^2}{4k}(t-\lambda)^{-\frac{5}{2}} - \frac{1}{2}(t-\lambda)^{-\frac{3}{2}}\right\} d\lambda,$$

während

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\sqrt{k\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\,\frac{1}{2}\,x\,(t-\lambda)^{-\frac{3}{2}}\,d\lambda$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{1}{\sqrt{k\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\left\{\frac{x^2}{4k}(t-\lambda)^{-\frac{5}{2}} - \frac{1}{2}(t-\lambda)^{-\frac{3}{2}}\right\} d\lambda$$

und demnach

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k\,\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Weiter wird für $t = 0$

$$u = \left[\sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\,(t-\lambda)^{-\frac{1}{2}}\,d\lambda\right]_{t=0} + u_{00} = u_{00},$$

d. h. auch die erste Nebenbedingung ist erfüllt.

Was die zweite Grenzbedingung anlangt, so haben wir im Ausdrucke für

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{2\sqrt{k\pi}}\int_0^t \varphi(\lambda)\,e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}}\cdot x\cdot(t-\lambda)^{-\frac{3}{2}}\,d\lambda$$

den Grenzübergang $x = 0$ zu machen

$$\left[-\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x=0} = \underset{x=0}{\text{Limes}} \int_0^t \varphi(\lambda) \frac{x}{2\sqrt{k\pi}} e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}} \cdot (t-\lambda)^{-\frac{3}{2}} d\lambda$$

$$= \underset{x=0}{\text{Limes}}\, \varphi(t) \int_{t-\varepsilon}^{t} \frac{x}{2\sqrt{k\pi}} e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}} (t-\lambda)^{-\frac{3}{2}} d\lambda,$$

wo ε eine endliche Grösse ist, welche aber so klein genommen werden kann, dass mit jedem gewünschten Grade von Annäherung

$$\varphi(t) = \varphi(t-\varepsilon)$$

gilt.

$$\left[-\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x=0} = \underset{x=0}{\text{Limes}}\, \varphi(t) \int_{t-\varepsilon}^{t} \frac{x}{2\sqrt{k\pi}} e^{\frac{-x^2}{4k(t-\lambda)}} (t-\lambda)^{-\frac{3}{2}} d\lambda$$

$$= \varphi(t) \cdot \underset{x=0}{\text{Limes}} \int_{\varepsilon}^{0} \frac{x}{2\sqrt{k\pi}} e^{\frac{-x^2}{4k\zeta}} \cdot (\zeta)^{-\frac{3}{2}} \cdot d\zeta$$

$$\left[-\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x=0} = \varphi(t) \underset{x=0}{\text{Limes}} \int_0^{\varepsilon} \frac{d\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{\zeta}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta\right)}{d\zeta} d\zeta$$

$$\left[-\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x=0} = \varphi(t) \underset{x=0}{\text{Limes}} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{\zeta}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta\right]_{\zeta=0}^{\zeta=\varepsilon}$$

$$\left[-\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x=0} = \varphi(t) \underset{x=0}{\text{Limes}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{\varepsilon}}}^{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{0}}} e^{-\beta^2} d\beta.$$

Dieser Ausdruck wird für $x = 0$ rein analytisch betrachtet, unbestimmt, da die obere Grenze des Integrales unbestimmt

wird[1]); nur das können wir behaupten: der Ausdruck erleidet für $x = 0$ entweder eine Unstetigkeit oder er convergiert nach

$$\varphi(t)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-\beta^2}\,d\beta = \varphi(t),$$

denn für ein genügend kleines endliches x ist

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{0}}}^{\frac{x}{2\sqrt{k}\sqrt{\varepsilon}}} e^{-\beta^2}\,d\beta$$

nur um weniger als eine beliebig kleine endliche Grösse von 1 verschieden. Eine Discontinuität ist jedoch wegen der physikalischen Bedeutung von $\partial u/\partial x$ ausgeschlossen, also

$$\underset{x=0}{\text{Limes}}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) = -\varphi(t).$$

Wir haben nun noch nachzuweisen, dass

$$\varphi(t) = \psi(u_{o\,t}).$$

In (9) der Definitionsgleichung von φ setzen wir $\lambda = t$:

$$\int_{\varphi(0)}^{\varphi(t)} \frac{d\chi(\nu)}{\nu \cdot d\nu}\,d\nu = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t}$$

$$\int_0^t \frac{d\chi(\varphi(\lambda))}{\varphi(\lambda)\,d\varphi(\lambda)}\,\frac{d\varphi(\lambda)}{d\lambda}\,d\lambda = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t}$$

$$\int_0^t \frac{d\chi(\varphi(\lambda))}{d\lambda}\cdot\frac{1}{\varphi(\lambda)}\,d\lambda = \sqrt{\frac{k}{\pi}}\int_0^t (t-\lambda)^{-\frac{1}{2}}\,d\lambda,$$

und da diese Gleichung für ein beliebes t gilt

---

1) Dieser Punkt tritt bei der analogen Schlussweise „Riemann-Hattendorf, Part. Diff.-Gl." 2. Aufl. Braunschw. 1876. p. 134 nicht genügend hervor. Vgl. auch „Kirchhoff's Vorlesungen über die Theorie der Wärme", herausgegeben von M. Planck, 1894. p. 20.

$$\int_0^t \frac{d\chi(\varphi(\lambda))}{d\lambda} d\lambda = \sqrt{\frac{k}{\pi}} \int_0^t \varphi(\lambda)(t-\lambda)^{-\frac{1}{2}} d\lambda .$$

Mit Rücksicht auf Gleichung (8) aber können wir hierfür schreiben

$$\chi(\varphi(t)) - \chi(\varphi(0)) = u_{0t} - u_{00},$$

und wegen Gleichung (9) und (10)

$$\chi(\varphi(t)) = u_{0t}$$

$$\varphi(t) = \psi(u_{0t}). \tag{11}$$

Die zweite Grenzbedingung wird demnach ebenfalls von der Lösung (IIIc) erfüllt.

Dass diese Lösung endlich für $x = 0$ und $u_{00} = 0$ in die Lösung (IIIb) übergeht, zeigt sich bei Umformung von Gleichung (9) mit Hülfe der Beziehungen (10) und (11)

$$\int_{\varphi(0)}^{\varphi(t)} \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\chi(\nu)}{d\nu} d\nu = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t}$$

$$\int_{\psi(u_{00})}^{\psi(u_{0t})} \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\chi(\nu)}{d\nu} d\nu = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t} \tag{12}$$

$$\int_{u_{00}}^{u_{0t}} \frac{du}{\psi(u)} = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t} \tag{13}$$

und für $u_{00} = 0$

$$\int_0^{u_{0t}} \frac{du}{\psi(u)} = 2\sqrt{\frac{k}{\pi}}\sqrt{t} .$$

Das aber ist Gleichung (IIIb).

Leipzig, Physik. Institut d. Univ., Februar 1894.

13. *Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. E. Pringsheim über „Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase“* [1]*);* *von Otto Büry.*

Hr. E. Pringsheim hat in diesen Annalen die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen beschrieben, bei deren Interpretation er unter anderem auch zu dem Schlusse gelangt, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen sei, dass Natriumdampf bei den uns zu Gebot stehenden Flammentemperaturen an sich nicht leuchtend sei, sondern nur während der chemischen Umsetzung (Reduction) das Spectrallicht emittire.

Es scheint mir jedoch, dass der von Hrn. Pringsheim angestellte Versuch, welcher sich auf die Unterbrechung der Reduction des Natriumsalzes, z. B. des Na_2CO_3, durch Wasserstoff bezieht, nicht ganz einwandfrei ist. Hr. Pringsheim fand nämlich, dass die Spectralreaction des Natriums momentan zurückging, wenn der das Natriumsalz enthaltende Löffel aus der Gluth herausgezogen wurde, und folgerte daraus das Nichtleuchten des Natriumdampfes, da es sehr unwahrscheinlich sei, dass der noch in der Röhre vorhandene Natriumdampf momentan an das Porzellanrohr gehe und damit Natriumsilicat bilde. Bei der Beurtheilung dieses Versuches darf man indessen, wie ich glaube, nicht ausser Acht lassen, dass sich während der Reduction des Na_2CO_3 eine dem reducirten Natrium entsprechende Menge Wasserdampf bildet, welcher zum Theil an den kälteren Stellen der Porzellanröhre condensirt sein mag, zum Theil aber die Röhre dampfförmig erfüllt. Wird nun die Reduction unterbrochen, so kann möglicherweise dieser Wasserdampf das vorhandene dampfförmige Natrium momentan oxydiren, wodurch sich das plötzliche Zurückgehen der Spectralerscheinung ebenfalls erklären liesse.

Wurde anstatt des Wasserstoffes Eisen als Reductionsmittel angewandt und der Versuch in CO_2 ausgeführt, so ging,

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45.** p. 428. 1892; **49.** p. 347. 1893.

wie Hr. Pringsheim fand, nach dem Herausziehen des Löffels die Spectralreaction allmählich zurück. In diesem Falle enthält die Röhre keinen Wasserdampf, sondern es bildet sich bei der Reduction Eisenoxyd, welches, weil es unflüchtig ist, eine Wirkung auf den vorhandenen Natriumdampf nicht auszuüben vermag.

Hanau a. M., den 23. Januar 1894.

14. *Zur Theorie der Flüssigkeitsstrahlen; von P. Molenbroek.*

In den „Verhandelingen der Koninklyke Akademie van Wetenschappen“ des vorigen Jahres habe ich mittels Quaternionen einen neuen Satz, Flüssigkeitsstrahlen im Raume betreffend, hergeleitet, welcher folgendermaassen lautet:

In jedem Punkte, wo die freie Oberfläche des Strahles die Niveauflächen schneidet, haben die letzteren gleiche aber entgegengesetzt gerichtete Hauptkrümmungsradien.[1])

Obwohl der Beweis dieses Satzes mittels Cartesi'scher Coordinaten unschwer geführt werden kann, scheint mir diese wenig elegante Methode doch nicht empfehlenswerth. In dem speciellen Falle jedoch, wo die Bewegung nur von zwei Coordinaten abhängig ist, kann ein sehr einfacher Beweis gegeben werden, indem man sich auf den im 35. Bande dieser Annalen hergeleiteten Formeln stützt. Unser Satz lautet sodann: Jeder Punkt, wo eine Niveaulinie von der freien Oberfläche des Strahles getroffen wird, ist für jene Linie ein Inflexionspunkt.

Am angeführten Orte habe ich nämlich gezeigt, dass bei Benutzung der Substitution

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varkappa e^{\lambda} \cos \mu , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \varkappa e^{\lambda} \sin \mu ,$$

wo φ das Geschwindigkeitspotential und μ den Winkel bedeutet, welchen die Geschwindigkeit im Punkte x, y mit der X-Axse einschliesst, das Problem der Flüssigkeitsstrahlen die nachfolgende Gestalt erhält: Eine Function φ der beiden Grössen λ, μ zu bestimmen, welche in jedem Punkte des Raumes der Gleichung genügt

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \mu^2} = 0 ,$$

während in der freien Oberfläche des Strahles, wo λ verschwinden muss, die Beziehung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} = 0$$

stattfindet.

Nun ist jedoch längs einer äquipotentialen Fläche

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} d\mu = 0,$$

und weil in einem Punkte, wo diese Fläche von der freien Oberfläche des Strahles getroffen wird, $\partial \varphi / \partial \lambda$ verschwindet, so ist für jeden derartigen Punkt

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} d\mu = 0,$$

demnach $d\mu = 0$, weil sonst $d\varphi$ daselbst unabhängig von $d\lambda$, $d\mu$ verschwände. Die Geschwindigkeit ändert somit, wenn man von dem betrachteten Punkte der Niveaulinie zum nächstfolgenden übergeht, ihre Richtung nicht. Weil aber die Strömungslinien überall senkrecht zu den Niveaulinien sind, so ist auch die Tangente der Niveaulinie in dem betrachteten Punkte stationär, d. h. die Niveaulinie zeigt daselbst einen Inflexionspunkt.

Haag, Januar 1894.

---

1) Man vgl. auch: Verhandlungen der 65. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Nürnberg 1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1894. ANNALEN № 6.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 52.

1. *Ueber die Emission der Gase; von F. Paschen.*

(Nachträge.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1—3.)

Durch die neue Arbeit des Hrn. Rubens[1]) über die Dispersion des Fluorits sehe ich mich veranlasst, eine Correction an den Wellenlängenangaben vorzunehmen, welche ich in meinen letzten Arbeiten[2]) auf Grund der früheren Dispersionsbestimmung der Hrn. Rubens und Snow[3]) gemacht habe. Diese Gelegenheit will ich benutzen, um einige der früher von mir beschriebenen Spectren auf Grund von neuem Beobachtungsmaterial zu vervollständigen. Ferner bedürfen die Schlüsse über die Eigenschaften von bolometrisch aufgenommenen Gitterspectren, welche ich in einer früheren Arbeit zog, einer geringen Einschränkung, welche unten gegeben werden soll.

Neue Beobachtungen.

An neu beobachteten Spectren theile ich im Folgenden mit: erstens das langwellige Wassergasspectrum, d. h. denjenigen Theil dieses Spectrum, der bei Minimalablenkungen meines Fluoritprisma liegt, welche kleiner sind als $\delta = 29^0$. Die scharfe Darstellung dieses Spectrums mit seinen vielen Discontinuitäten ist etwas schwieriger. Sie hat aber aus dem Grunde Interesse, weil hier sehr starke Banden des Wassergases liegen. Als rationellstes Maass für die Intensität einer Temperaturemission muss das Verhältniss dieser Emission zu derjenigen des Russes von gleicher Temperatur und Wellenlänge bezeichnet werden. Nach diesem Maasse gemessen erscheint die

1) H. Rubens, Wied. Ann. **51.** p. 381. 1894.
2) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893; **51.** p. 1. 1894.
3) H. Rubens u. B. Snow, Wied. Ann. **46.** p. 529. 1892.

Intensität dieser langwelligen Banden viel stärker, als diejenige der anderen Banden bei kürzeren Wellenlängen (l. c. p. 36).[1])

Zweitens theile ich das vollständige Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers hierunter mit, d. h. derjenigen Absorptionen, die bei verschieden dicken Wasserschichten in dem meinen Apparaten zugänglichen Spectralbezirke auftreten. Dieses Spectrum hat aus dem Grunde Interesse, weil das entsprechende Spectrum des gasförmigen Wassers nunmehr für sehr weit auseinanderliegende Tempereturgrenzen bekannt ist. Beide Spectren dürften für die Kenntniss der Absorption unserer Erdatmosphäre von erheblicher Bedeutung sein.

Das langwellige Wassergasspectrum.

Es finden sich erstens in einer zahlenmässigen Zusammenstellung und zweitens Fig. 1 Taf. II die folgenden Spectren:

1. Das Absorptionsspectrum des Wasserdampfes von 100° C. in 7 cm dicker Schicht und von dem Druck einer Atmosphäre. Die Versuchsanordnung unterschied sich von der l. c. p. 11 angegebenen dadurch, dass 1. der Dampfstrom etwas stärker und 2. die Bolometerempfindlichkeit grösser gewählt war. Die Curve 1a der Fig. 1 und der Tabelle stellt das beobachtete Absorptionsspectrum dar; Curve 1b gibt den ungefähren Verlauf der continuirlichen Energiecurve (Eisenblechcylinder über einem Argandbrenner) vor der Absorption wieder. Curve 1c stellt die Absorption in Procenten dar, wie sie aus den Curven 1a und 1b berechnet wird.

2. Das Emissionsspectrum des Wasserdampfes von 500 bis 600° C. von Atmosphärendruck und von 7 cm Schichtdicke (Curve 2). Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie die l. c. p. 35 beschriebene, nur war der Wasserdampfstrom etwas stärker, und ferner hatte die Röhre eine höhere Temperatur (Rothgluth), war dagegen besser justirt, sodass sie ohne Gaszufuhr keine höhere Energiecurve ergab, als bei dem früheren Versuch (l. c. Fig. 10 Curve 2), während die Intensität der Emission des Wassergases in dem neuen Spectrum ca. dreimal höher wurde.

3. Das Spectrum des entleuchteten Bunsenbrenners (Curve 3).

1) Mit l. c. bezeichne ich im Folgenden meine zweite Abhandlung Wied. Ann. **51.** p. 1. 1894.

Es unterscheidet sich von dem früher [1]) wiedergegebenen Spectrum des Bunsenbrenners nur durch eine höhere Bolometerempfindlichkeit.

Die Bolometerempfindlichkeit war für die Curve 3 ebenso hoch, wie für die Curve 2. Infolge der grösseren Schichtdicke ist Curve 2 dreimal so hoch geworden, trotzdem sie einer Temperatur von höchstens 600° C. entspricht gegen 1470° C. der Curve 3.

Jede der wiedergegebenen Curven ist das Resultat mehrerer unabhängig von einander beobachteten Curven. Zwischen $\delta = 24° 30'$ und 29° finden sich in keiner dieser Curven Discontinuitäten, welche meiner Meinung nach noch als Beobachtungsfehler anzusehen wären. Den Verlauf der Curven bei noch grösserer Wellenlänge theile ich nur mit, um zu zeigen, dass auch dort noch Discontinuitäten vorhanden sind. Ihre genaue Untersuchung würde eine neue und schwierige Aufgabe sein.

Minimal-ablenkung	1a Absorption 100°	2 Emission ca. 600°	3 Bunsen-flamme
22° 15′	7,8	1,0	1,0
20	8,9	0,6	1,1
25	10,0	0,6	1,2
30	10,7	0,5	1,2
35	11,0	1,5	1,6
40	12,0	1,8	1,7
45	13,2	1,5	1,4
50	14,6	1,6	1,5
55	16,4	1,5	1,6
23° 0	18,1	0,6	1,8
5	19,0	1,3	2,1
10	20,1	1,5	2,1
15	21,3	1,7	1,8
20	23,3	1,5	1,9
25	25,8	1,1	2,3
30	27,7	1,9	3,0
35	29,7	1,6	3,4
40	32,2	1,8	3,9
45	34,4	2,4	4,1
50	36,8	2,1	3,8
55	38,5	1,5	4,7
24° 0	41,0	3,3	5,1
5	44,7	5,3	6,1
10	47,7	5,9	7,2
15	50,2	6,2	8,0
20	52,7	7,8	9,5
25	54,7	8,6	10,2
30	57,5	10,8	11,0

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 426. 1893. (Fig. 6, Curve 1.)

Minimal-ablenkung	Absorption 100°		2. Emission ca. 600°	3. Bunsen-flamme
	1a mm	1c Proc.	mm	mm
24° 35	61,2	7,3	14,2	12,6
40	64,8	6,9	17,0	14,0
45	68,6	5,8	18,4	15,7
50	71,6	5,8	21,0	17,3
55	74,0	7,0	23,7	18,4
25° 0	76,0	8,7	28,7	20,0
3	77,0	9,8	36,4	22,2
6	77,2	11,7	46,7	25,2
9	78,7	12,2	48,7	26,0
12	81,7	11,4	46,0	24,6
15	81,8	10,7	47,2	24,6
18	83,3	13,9	56,3	27,9
21	86,2	12,5	59,0	29,6
24	90,2	10,2	55,2	28,6
27	91,9	10,4	54,6	27,9
30	90,7	13,3	65,1	28,1
33	88,0	17,8	84,7	31,7
36	89,9	17,7	95,3	33,9
39	96,2	14,0	88,9	33,2
42	96,0	16,0	89,7	32,5
45	91,7	21,8	96,6	33,8
48	92,9	22,2	101,8	36,8
51	98,9	19,0	99,0	36,5
54	99,9	19,6	104,2	35,5
57	97,7	23,0	111,8	36,0
26° 0	92,4	28,7	117,7	35,2
3	89,4	32,1	131,0	38,0
6	90,2	32,8	137,2	40,0
9	87,7	35,9	138,7	39,3
12	81,7	41,5	139,6	39,0
15	82,2	42,3	143,2	40,6
18	86,2	40,6	150,9	43,8
21	86,8	41,1	159,8	45,8
24	84,0	43,9	164,0	46,9
27	81,4	46,5	161,8	46,9
30	83,8	45,9	158,7	47,2
33	84,6	46,3	160,8	49,2
36	81,6	49,1	170,7	53,3
39	75,4	53,8	181,6	59,2
42	66,7	59,8	189,2	64,2
45	69,7	58,6	189,2	65,3
48	70,2	58,4	193,5	64,6
51	65,0	62,6	200,5	66,2
54	56,0	68,4	213,1	71,4
57	43,8	75,7	228,0	77,4
27° 0	37,2	79,6	244,7	75,3
3	33,7	81,8	246,0	67,2
6	33,6	82,2	239,8	58,2
9	36,6	81,0	224,0	50,0
12	43,2	77,9	196,0	40,0

Minimal-ablenkung	Absorption 100°		2. Emission ca. 600°	3. Bunsen-flamme
	1a mm	1c Proc.	mm	mm
27° 15′	60,3	69,7	161,0	27,5
18	80,0	60,5	130,0	19,7
21	110,0	46,5	98,0	17,6
24	143,2	31,5	77,0	17,7
27	146,0	31,3	78,5	19,8
30	136,9	36,6	96,2	21,5
33	125,0	43,1	112,5	21,8
36	108,5	51,1	129,0	23,3
39	95,3	57,8	150,0	26,6
42	89,4	61,0	172,0	29,4
45	82,6	64,4	196,0	32,0
48	76,0	67,8	222	34,5
51	73,0	69,6	240	39,5
54	77,0	68,4	255	45,5
57	84,0	66,3	263	50,2
28° 0	90,4	64,4	280	55,3
3	93,5	61,9	289	60,1
6	109,0	58,5	296	64,0
9	124,0	53,8	299	68,0
12	143,0	47,8	300	72,4
15	162,6	41,7	294	77,7
18	182,0	36,1	283,5	82,1
21	200,5	30,9	270	86,7
24	218,4	26,2	248	89,8
27	238,2	21,1	228	89,8
30	251,6	18,5	205,5	88,8
33	266,3	15,2	191,0	90,2
36	281,4	11,9	178,8	90,7
39	296 0	8,8	161,0	92,7
42	311,4	6,1	140,0	97,7
45	326,6	3,4	122,0	104,4
48	342,0	0,4	107,4	112,2
51	350,2	0	96,0	128,0
54	358,3	0	85,0	151,2
57	366,7	0	76,7	177,0
28° 0	376,0	0	70,0	218,0

Von 28° 33′ an beginnt im Spectrum der Bunsenflamme bereits das CO_2-Maximum, welches cet. par ca. 2 m hoch würde. Das (hier fortgelassene) H_2O-Maximum bei $\delta = 30° 28$ der Curve 2 wurde 580 mm hoch beobachtet.

Wenn auch die neuen Spectren bedeutend schärfer sind, als die früher von mir wiedergegebenen, so sind doch an der Liste der grösseren und kleineren Erhebungen innerhalb der Banden nur geringfügige Correctionen anzubringen, wie ein Vergleich der folgenden Zusammenstellung dieser Erhebungen

mit derjenigen l. c. p. 227 lehrt, die dortigen Angaben unter „Absorption 100°“ beziehen sich auf eine Schichtdicke von 33 cm, hier auf eine solche von 7 cm. Deshalb ist die Absorption hier geringer. Die beigefügten Wellenlängenangaben sind nach der neuen Dispersionscurve berechnet, vgl. p. 225.

Maximum I

von $\delta = 24^0$ (8,76 μ) bis $\delta = 27^0\,26'$ (6,31 μ).

Bunsenbrenner			Emission ca. 600°			Absorption 700°		
δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. Proc.
24° 38′	8,370	13,7	24° 38′	8,370	16,7	24° 30′	8,450	8,0
			(24 54)	(8,20)	(22,3)[1]			
25 8	8,040	26,0	25 8	8,04	49	25 8	8,04	12,5
25 21	7,894	29,4	25 20,5	7,897	59	25 19	7,915	14,0
25 35,8	7,721	33,8	25 36	7,718	95,5	25 34,3	7,738	18,1
24 49,0	7,568	37,0	25 48	7,580	101,5	25 47	7,593	22,6
25 57,3	7,467	36,0[2]	25 57	7,471	112,0[2]	26 3,5	7,394	32,4
26 6	7,362	40,0	26 6	7,362	137	26 14	7,263	42,4
26 23	7,154	46,8	26 24,5	7,135	164,2	26 27	7,104	46,7
26 44	6,883	65,3	26 42	6,907	189,2	26 42	6,907	59,7
26 58	6,697	78,2	27 2,7	6,635	246,1	27 5,5	6,598	82,3
(27 8	6,566	8)	(27 8)	(6,566)[1]				

Maximum II

von $\delta = 27^0\,26'$ (6,310 μ) bis 29° (4,795 μ).

Bunsenbrenner			Emission ca. 600°			Absorption 100°		
δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. Proc.
27° 29′	6,270	schwache Knicke	27° 30′	6,254	schwache Knicke	27° 39′	6,125[3]	schwach
27 43	6,067		27 42	6,080				
28 2	5,780		28 2	5,780				
28 25,5	5,396	190,3	28 11	5,636	300,5	27 51,3	5,945	69,7
			28 38	5,188	schwach	28 34	5,260	schwach

Die höchsten Erhebungen in den zwei Maximen der drei Spectren liegen an erheblich verschiedener Stelle. Sie rücken mit steigender Temperatur von einander fort, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

1) Sehr schwaches Maximum als eben bemerkbarer Knick der Energiecurve.

2) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

Temperatur	Lage der höchsten Stelle im			
	Maximum I		Maximum II	
	δ	μ	δ	μ
Knallgasflamme	—	—	28° 29′	5,340
Bunsenflamme 1470°	26° 58′	6,697	28 25,5	5,396
1000°	27 0	6,670	28 23	5,430
ca. 600°	27 2,7	6,635	28 11	5,636
100°	27 5,5	6,598	27 51,3	5,945
17° Gas	27 6,5	6,586	27 48	5,992 [1])
17° flüssig	—	—	27 40	6,110

Eine Verschiebung des Intensitätsmaximum mit steigender Temperatur nach kurzen Wellen, wie die Bande II zeigt, ist bei einem *breitem* Maximum, welches einer nahezu unendlich dicken Gasschicht entspricht, aus demselben Grunde zu erwarten, aus dem sie im Spectrum eines festen Körpers auftritt. Bei höherer Temperatur wächst nämlich die Intensität der kürzeren Wellenlängen im Russspectrum schneller mit der Temperatur, als die der längeren Wellen. Andererseits müssen die Ordinaten eines Temperaturemissionsmaximum, welches von einer unendlich dicken Gasschicht ausgestrahlt wird, zu den entsprechenden Ordinaten des Russspectrum immer in einem festen Verhältniss stehen, vorausgesetzt, dass die Form des Maximum sich nicht aus anderen Gründen mit der Temperatur verändert. Sind solche anderen Gründe nicht vorhanden, und messen wir die Intensität durch das Verhältniss der Intensität zu derjenigen des Russes gleicher Temperatur und Wellenlänge, so muss die Bande bei allen Temperaturen die gleiche Form und die gleiche Lage ihres Maximum zeigen, wie wir es an den Banden im sichtbaren Gebiete gewohnt sind.

Das Maximum II entspricht einer Wasserdampfschicht die sich bereits wie eine nahezu unendlich dicke Schicht verhält (vgl. l. c. p. 35). Sobald demnach die Abhängigkeit der Intensität der betheiligten verschiedenen Wellenlängen des Russ-

1) Es sind indessen deutlich in *allen Energiecurven* zwei getrennte Absorptionsminima des Wasserdampfes der Luft zu sehen, eins bei 26° 42′ (6,082), ein zweites bei 27° 52′ (5,932). 27° 48′ entspricht der Mitte der ganzen Bande.

spectrum von der Temperatur bekannt sein wird, wird man die Intensitäten dieser Banden nach dem rationellen Maasse messen und entscheiden können, ob die starke Verschiebung des Maximum II noch andere Gründe hat; d. h. ob auch bei ihr die aus dem sichtbaren Spectralgebiet bekannte Eigenschaft einer Bande nicht vorhanden ist, dass die Intensitätsverhältnisse der Linien in der Bande immer dieselben sind. Die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse mit der Temperatur in anderen von mir genauer untersuchten Banden der Kohlensäure und des Wassergases findet gerade im entgegengesetzten Sinne statt, hat also sicher andere Gründe. Dies Verhalten muss nach meinen Untersuchungen als eine charakteristische Eigenschaft der Temperaturemission dieser Gase angesehen werden.

Das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers.

Hr. W. H. Julius [1]) hat das ultrarothe Absorptionsspectrum erstens einer 0,17 mm dicken Wasserschicht aufgenommen, zweitens einer 0,04 mm dicken Schicht wässeriger NaCl-Lösung. Er findet im ersten Spectrum drei Absorptionsstreifen, einen unscharfen bei ca. 3 μ, und 2 nur soeben als Knicke bemerkbare bei 1,4 und 1,9 μ. Sie liegen alle in der Nähe von Banden des Wassergases. Das zweite Spectrum ist bedeutend schärfer und zeigt ausser den genannten noch zwei weitere Streifen: einen bei 5 μ, einen zweiten bei 7,2 μ. Beide coincidiren nicht mit den von mir gefundenen langwelligen Wassergasbanden. Man kann aber bei diesem Spectrum nicht wissen, ob und wie weit es durch die im Wasser gelösten Kochsalzmolecüle modificirt ist. Diese Molecüle sind ja in Lösung zum grossen Theil der electrolytischen Dissociation unterworfen, d. h. sie verhalten sich in vieler Beziehung nicht mehr wie Molecüle der Verbindung, und wir können nicht wissen, ob die Diathermanität der Natriumchloridverbindung auch eine Eigenschaft ihrer electrolytisch dissociirten Molecüle ist.

Das Absorptionsspectrum einer $^1/_{50}$ mm dicken Wasserschicht, welches ich l. c. p. 229 beschrieb, zeigt nur bei 2,9 μ einen

1) W. H. Julius, die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, L. Simion. p. 67. 1890; Verh. d. Verein z. Bef. d. Gasverbfl. 1893. p. 232.

sehr starken und bei ca. 6,1 μ (nach der neuen Dispersionscurve p. 225) einen zweiten breiteren Absorptionsstreifen. Diese beiden Absorptionsstreifen liegen in der Nähe von solchen des Wassergases. Bei 5 μ ist eine eben bemerkbare Einbuchtung der Energiecurve vorhanden. Die von mir dort benutzte Anordnung der dünnen Glasplättchen erlaubte nicht, dickere Wasserschichten herzustellen.

Statt der Glasplatten habe ich nunmehr zwei plane Fluoritplatten [1]) aufeinander gelegt und in einen niedrigen Trog mit Wasser gestellt, so dass das Wasser capillar in dem Zwischenraum zwischen den Platten in die Höhe stieg. Die Fluoritplatten mit dem dazwischen befindlichen Wasser standen vor dem Spalt. Kleine Stückchen von mikroskopischem Deckglase verschiedenr Dicke hielten die Fluoritplatten in verschiedener Entfernung voneinander und bestimmten so die Dicke der Wasserschicht. Diese Glasstückchen befanden sich an den Rändern zwischen den Fluoritplatten, so dass sie selber nicht mit absorbirten.

Der Vortheil dieser Anordnung gegenüber der früher benutzten beruht darin, dass man so die Dicken der Wasserschicht innerhalb der für den hier untersuchten Spectralbezirk passenden Grenzen variiren konnte; zweitens wurden bei der Anwendung von Fluorit die längeren Wellen nicht mehr so stark durch die Träger der Wasserschicht absorbirt.

Als Energiequelle diente ein durch den electrischen Strom erhitztes, berustes Platinblech von ca. 450° C.

Die mit dieser Anordnung aufgenommenen Absorptionsspectra finden sich auf Fig. 2. Die Curve 1 entstand, als kein Wasser zwischen den Platten war [2]); Curve 2, als die Platten ohne Glasstückchen aufeinander gelegt wurden. Die Wasserschicht hatte dann eine Dicke von 0,01 bis 0,02 mm: d. h. ungefähr dieselbe Dicke, wie in meinem früher mitgetheilten Versuche l. c. p. 229. Die Curve 3 ist das Absorptionsspectrum einer Schicht, die mindestens 0,03 mm dick war, da Glasstückchen von dieser Dicke die Fluoritplatten auseinander hielten. Bei der Curve 4 bestimmten Glasstückchen von 0,08 mm

1) Die eine dieser Platten verdanke ich wieder der Freundlichkeit der Firma Zeiss in Jena.

2) Zu den Discontinuitäten vgl. l. c. p. 4.

Dicke die Dicke der Wasserschicht. Um auch die von Julius angegebenen kurzwelligen Banden, für welche die beschriebene Anordnung ungünstig war, zu erhalten, habe ich noch die Absorption einer ca. 1,7 mm dicken Wasserschicht bestimmt, die sich in einem gläsernen Absorptionstroge befand. Als Energiequelle diente dabei eine kleine gelbglühende Glühlampe. Diese Bestimmung geschah in der bekannten Weise, dass der Ausschlag der Strahlung ohne Absorption verglichen wurde mit dem Ausschlage der Strahlung, welche das Absorptionsgefäss durchsetzt hatte. Eine geeignete Vorrichtung brachte dazu das Absorptionsgefäss immer wieder in genau die gleiche Lage vor dem Spalte. Fig. 3, Curve 1 stellt so in Procenten den Lichtverlust dar, den die Strahlung durch Einschieben des leeren Absorptionssgefässes erfuhr; Curve 2 andererseits den Lichtverlust, wenn das Absorptionsgefäss mit destillirtem Wasser von 1,7 mm Dicke und 17° C. gefüllt war. Da die Absorption dieser Wasserschicht bereits bei solchen Wellenlängen eine fast vollständige war, bei denen das Absorptionsgefäss allein erst im Ganzen 40 Proc., d. h. ca. 13 Proc. Lichtverlust mehr verursachte, als im sichtbaren Gebiet, rechtfertigte sich die Benutzung von Glas und Glühlampen für den vorliegenden Zweck.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Lage der Banden in Minimalablenkungen und Wellenlängen (vgl p. 225). Die Julius'schen Bestimmungen füge ich ein.

Absorptionsbanden des flüssigen Wassers.

Schichtdicke mm			
0,01—0,02	27° 40′ 6,110	(29° 3′ 4,733)[1]	30° 22,5 . . . δ 2,868 . . . μ
0,03	27° 40′ 6,110	29° 3,5′ 4,723	30° 20,5 . . . δ 2,922 . . . μ
0,04 NaCl (Julius)	7,2 ?	4,99	3,00; 1,9; 1,42 . . . μ
0,08	27° 40′ 6,110	29° 6′ 4,674	30° 18,8′ . . . δ 2,975 . . . μ
0,17 (Julius)			3 bis über 20; 1,9; 1,42 . . . μ
1,7			30° 48′ 31° 1′ . . . δ 1,96 1,419 . . . μ

1) Als Knick der Energiecurve.

Die beiden Maxima für die Schichtdicke 1,7 mm Fig. 3, Curve 2 betrachte ich als übergelagert über die continuirliche (vgl. unten) Absorption, deren ungefähren Verlauf die gestrichelte Linie angibt. Die Maxima der zwei Banden liegen alsdann da, wo die Tangente die Banden berührt, welche der Tangente an die Curve der continuirlichen Absorption senkrecht darunter parallel läuft (vgl. p. 228). Die höchsten Punkte dieser Maxima wären 30° 45′ (2,10 μ) und 30° 59,0′ (1,512). Hier ist die Dispersion des Fluorits geringer, sodass erhebliche Abweichungen in den Wellenlängen eintreten, je nachdem man diese Maxima als selbständige Erhebungen auffasst oder nicht. Ich halte das erstere für das Wahrscheinlichere.

Das von Julius dargestellte Absorptionsspectrum der wässerigen NaCl-Lösung enthält, abgesehen von der bei 7,2 μ angegebenen Bande, alle die von mir gefundenen Banden. In der Darstellung dieses Spectrums hat daher Julius die Priorität vor mir, in dem Nachweise, dass dies Banden des Wassers allein sind, aber nicht. Bei 7,2 μ ist nach meinen Messungen kein Absorptionsstreif vorhanden, wohl aber bei 6,11 μ. Die Julius'sche Wellenlängenangabe würde sogar noch grösser, wenn man die neuerdings von Rubens u. Snow[1]) bestimmte Dispersionscurve des Steinsalzes statt der geradlinig extrapolirten Langley's der Berechnung zu Grunde legen würde. Bei 6,11 μ führt die Julius'sche Curve kein Absorptionsmaximum.

Die angegebenen Banden verbreitern sich theilweise erheblich und nach beiden Seiten verschieden stark mit wachsender Schichtdicke. Aber diese Verbreiterung ist nicht so stark, dass durch sie allein der Umstand erklärbar wäre, dass bei wachsender Schichtdicke erst die langen und dann immer kürzere Wellenlängen des Spectrum verlöschen.

Ausser der beschriebenen discontinuirlichen Absorption findet sich vielmehr noch eine allgemeine oder continuirliche Absorption, die bei langen Wellenlängen stärker ist, als bei kurzen, und welche um so weiter nach kürzeren Wellenlängen reicht, je dicker die Wasserschicht ist. Diese continuirliche Absorption bewirkt in der Gegend von $\delta = 27°$ (6,67 μ) bereits

1) H. Rubens und B. Snow, Wied. Ann. **46**. p. 529. 1892.

bei der dünnsten Wasserschicht eine Schwächung der Intensität um ca. 40 Proc., bei der Wasserschicht von 0,03 mm Dicke eine solche von 84 Proc. Durch eine 0,08 mm dicke Wasserschicht tritt fast keine Energie dieser Wellenlänge mehr hindurch. Eine 1,7 mm dicke Wasserschicht macht dem Spectrum bereits bei 30° 35′ (2,46 μ) eine Ende. Noch dickere Wasserschichten löschen auch dies Spectrum aus, sodass nur der kurzwellige Spectralbezirk übrig bleibt, für den mein Apparat unzweckmässig ist. Dies Spectrum ist von Abney und Festing[1]) mit erheblicher Genauigkeit festgelegt. Auch bezüglich dieser allgemeinen Absorption fügen sich die beiden Spectra von Julius den meinen gut ein. Die Schicht von 0,17 mm lässt z. B. jenseits 4,7 μ keine erhebliche Strahlung mehr durch.

Ein Vergleich der Spectra des flüssigen und gasförmigen Wassers zeigt, dass die starken Banden bei 1,4, 1,9, 2,6 und 6,1 μ in beiden Spectren vorhanden sind, wenn auch mit ihren Maximas sämmtlich nicht genau an gleicher Stelle. An grösseren Unterschieden sind folgende vorhanden: 1. Im Spectrum des flüssigen Wassers findet sich eine breite Bande, welche erst bei dicken Wasserschichten stärker hervortritt, und welche im Spectrum des gasförmigen Wassers nicht erhalten ist. Sie liegt bei 4,7 μ nach meinen und bei 4,99 μ nach den Messungen von Julius. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass sie auch im Spectrum des gasförmigen Wassers bei dickeren Dampfschichten auftritt.

Dagegen findet sich im flüssigen Wasser *sicher nicht* die mehrfach gezackte starke und charakteristische Bande des Wassergases, die von $\delta = 24°$ bis 27° 26′ reicht (von 6,31 μ bis 8,76 μ). Diese Bande hätte nicht übersehen werden können. Das flüssige Wasser hat in diesem Spectralbezirke keine selective, sondern nur eine allgemeine continuirliche Absorption, infolge deren bei dicken Wasserschichten das Spectrum hier ausgelöscht wird.

Der allgemeine Character der Spectren des flüssigen und gasförmigen Aggragatzustandes zeigt in zweierlei Hinsicht Unterschiede: 1. Im flüssigen Aggregatzustande findet eine starke

1) Abney und Festing, Phil. Trans. **172.** p. 887. 1881.

und oft unsymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbanden mit wachsender Schichtdicke statt, während hiervon beim gasförmigen Aggregatzustande trotz erheblicher Variirung der Schichtdicke nichts beobachtet wurde (vgl. hierzu auch l. c. p. 33). 2. Im flüssigen Aggregatzustande tritt eine allgemeine continuirliche Absorption auf, während im gasförmigen nur ein discontinuirliches Absorptions- und Emmissionsspectrum erhalten ist, aber kein Anzeichen einer continuirlichen darüber gelagerten Absorption und Emission. Ich habe l. c. p. 32 nachgewiesen, dass die CO_2 selbst in dickeren Schichten keine continuirliche Absorption ausserhalb ihrer Absorptionsstreifen besitzt.

Eine Vergleichung der von mir untersuchten Bolometrischen Gitterspectra mit dem Prismenspectrum.

In einem früheren Aufsatze[1]) habe ich im Energiespectrum des Gitters starke Discontinuitäten nachgewiesen, welche von Eigenthümlichkeiten der Gitterfurchen herrühren. Ich habe seitdem nachgewiesen, dass die Kohlensäure und der Wasserdampf der Zimmerluft genügen, um in jedem Spectrum die ultrarothen Absorptionsstreifen dieser Gase zum Vorschein zu bringen. Die bei den Gitterbeobachtungen von der Strahlung durchsetzte Luftschicht war meistens ca. 1 m lang, bisweilen auch 2 m. Es müssen also auch in meinen Gitterspectren diese Absorptionsstreifen vorhanden sein.

Eine Vergleichung der Discontinuitäten der verschiedenen von mir durchmessenen Gitterspectra untereinander ergab in der That, dass einzelne in den meisten Spectren beobachtet waren. Es sind dies nicht die starken Discontinuitäten im Gitterspectrum, sondern nur verhältnissmässig geringe Minima[2]) deren

1) F. Paschen, Wied. Ann. **48.** p. 272, 1894.

2) Die Wasserdampfminima im Gitterspectrum sind aus drei Gründen nur schwach: 1. In dem Bereiche dieser Spectra (bis 3 μ) sind nur relativ schwache Wasserbanden vorhanden; 2. die Banden des Prismenspectrum erscheinen bei der grösseren Dispersion des Gitters in einzelne Banden aufgelöst; 3. die Gitterbeobachtungen sind im Winter bei geringerer Feuchtigkeit gemacht, die Prismenbeobachtungen im Frühling, Sommer und Herbst bei grösserem Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft. Im Winter angestellte Beobachtungen ergaben die Wasserdampfminima im Prismenspectrum geringer als im Sommer.

genaue Durchmessung ich mir damals nicht angelegen sein liess. Infolge dessen ist es nicht mehr möglich, ihre Lage so genau zu ermitteln, wie es hätte geschehen können, wenn ich ihre Bedeutung damals gekannt hätte. Es erscheint weiter nicht verwunderlich, wenn einzelne nicht sehr breite und ziemlich schwache Minima in einzelnen Spectren ganz übersehen sind.

Als Minima, welche den verschiedenen Gitterspectren gemeinsam sind, finde ich nach meinen Originalcurven die folgenden:

Gitter	Bande I	Bande II	Bande III
Rowland-G. des Hannoverschen Institutes	1,36 1,46	1,87 (1,91)	2,58 2,67 2,77 μ
Silbergitter Nobert V (Quincke) 2 Seiten	1,33 1,47 1,36	1,87 1,84 1,91	2,55 2,77 μ 2,60 2,77 „
Silbergitter Nobert IX (Quincke)	1,37 1,47	1,8—1,9	2,61 2,68 2,76 (CO_2 Min. v. 4,15—4,39 Max. 4,245)
Rowland-G. des Heidelberger Instituts	1,35 (1,42)[1]	1,84 1,87 1,91	2,62 2,68 (2,715) 2,768 μ
Emissionsmaxima d. Bunsenflamme im Spectrum d. letzten Gitters	1,348 1,424	1,803 1,86 1,966	2,51 2,70 (2,73; 2,777) 2,81; 2,834; 2,867 μ etc.

Es sind dies in der That Absorptionsstreifen, welche da liegen, wo im Prismenspectrum Wassergas- und CO_2-Banden auftreten.

Mit dem Rowland'schen Gitter des Heidelberger Institutes, dessen Spectrum ausser diesen Minimen nur noch *ein* starkes Minimum zeigte, welches bei 1,52 lag und auf die Furchenwirkung zurückzuführen ist, habe ich ausserdem das Spectrum einer nichtleuchtenden Bunsenflamme aufgenommen.[2] Die

1) Die eingeklammerten Wellenlängen beziehen sich auf schwache Minima, die meistens nur als Knicke auftreten.

2) F. Paschen Wied. Ann. **50.** p. 432. 1893. In Fig. 8 dieser Arbeit findet sich eine Copie dieses Spectrum in 2,5 mal kleinerem Massstabe, als es erhalten ist. Die Beobachtungspunkte lagen an den interessanten Stellen um 0,005 bis 0,01 μ auseinander, während auf den Bolometerstreif ein Spectralbezirk von ca. 0,01 μ fiel.

Emissionsmaxima dieses Spectrum finden sich in obiger Zusammenstellung in der Reihe unter den Minimen, welche in dem continuirlichen Spectrum dieses Gitters als Banden der Zimmerluft vorhanden sind. Beachtet man nun das Resultat der Prismenuntersuchungen, dass ausser den starken Emissionsmaximen der Bunsenflamme jedenfalls keine erhebliche continuirliche Strahlung von ihr emittirt wird, (wie auch ausserhalb der Absorptionsstreifen keine nachweisbare continuirliche Absorption bei diesen Gasen auftritt), so kann offenbar das Gitter nur von denjenigen Wellenlängen dieses Spectrums Energie reflectiren, wo diese Maxima liegen d. h. *zur Untersuchung von solchen stark discontinuirlichen Spectren in der Emission muss das Gitter brauchbar sein.* Das von dem Gitter wiedergegebene Spectrum der Bunsenflamme wird also im Grossen und Ganzen richtig sein, wenn es auch möglich ist, dass die Form der Emissionsmaxima nicht ganz richtig erscheint. Die richtige Form oder die Energievertheilung innerhalb des Maximum würde man erst aus der Untersuchung dieser Maxima mit verschiedenen Gittern erhalten können.

Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die im Prismenspectrum des Bunsenbrenners als eine Bande gefundene Wassergasbande bei 1,38 μ[1]) aus zwei Banden besteht, einer von 1,33 bis 1,37 μ Maximum 1,35 μ und einer zweiten von 1,37 bis 1,5 μ Maximum bei 1,42 μ. Ebenso besteht die bei 1,83 μ gefundene Wassergasbande aus drei Banden mit den Wellenlängen μ; 1. von 1,75 bis 1,827; *Max. 1,803;* 2. von 1,827 bis 1,91; *Max. 1,86;* 3. von 1,91 bis 2,1; *Max. 1,966;* die Wassergas- und CO_2-Bande bei 2,77 hat wieder drei einzelne Erhebungen. 1. von 2,42 bis 2,61; Max. 2,51; 2. von 2,61 bis 2,77; Max. 2,70; 3. von 2,77 bis 3,1. Diese letzte hat zahlreiche Erhebungen, von denen einzelne in der Tabelle aufgeführt sind. Die Hauptenergie liegt etwa bei 2,84 μ.

Die einzelnen Banden, in welche die Banden des Prismenspectrum aufgelöst erscheinen, sind wieder mit Knicken, Ecken und kleineren Erhebungen versehen, die nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen und ein Aussehen haben, welches zu der Er-

1) Diese Wellenlängenangaben beruhen auf der neuen Dispersionscurve (p. 125).

wartung berechtigt, dass sie sich bei noch grösserer Dispersion wieder in einzelne Erhebungen auflösen lassen werden, die nunmehr wohl bald als Linien zu bezeichnen wären. Discontinuitäten verursacht durch Eigenthümlichkeiten der Gitterfurchen würden dann immer weniger von Belang werden, da sich ja die Gitter für Linienspectra stets bewährt haben. Man könnte natürlich auch solche Besorgnisse endgültig beseitigen, wenn man dasselbe Spectrum mit einem zweiten Gitter aufnimmt.

Die Minima des Wassergases von Zimmertemperatur stimmen auch in den Gitterspectren in einigen Fällen nicht mit den Maximen der Bunsenflamme überein. Es geht nicht an, auf Grund des bisher vorliegenden lückenhaften Beobachtungsmateriales hieraus Schlüsse zu ziehen. Auch ist die Genauigkeit, mit der im Gitterspectrum die Absorptionsminima erhalten sind, nicht mit derjenigen zu vergleichen, mit der die Emissionsmaxima der Bunsenflamme in diesem Spectrum gezeichnet sind.

Es ist aber darauf hinzuweisen, dass es mit Hilfe der bei diesen Gittern erreichbaren Dispersion und Schärfe und mit solchen Bolometern, wie ich sie benutzt habe, möglich sein wird, über das Wesen dieser Banden und besonders der von mir beobachteten höchst auffälligen Verschiebung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Emissionsstellen Aufschlüsse zu erlangen.

Nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial scheint mir die Interpretation sachgemäss, dass diese Banden aus zahllosen Linien oder mehreren einzelnen Banden bestehen, die bei verschiedenen Temperaturen aus Emissionsgründen verschiedene Intensitätsverhältnisse zeigen.

Die Correction früherer Wellenlängenangaben nach der neuen Dispersionscurve des Fluorits.

Hr. Rubens hat in seiner neuen Arbeit gezeigt, dass Briot's Dispersionsformel mit Constanten, die aus dem sichtbaren und ersten ultrarothen Spectrum abgeleitet sind, seine Beobachtungen bis 6,48 μ in so genügender Weise wiedergiebt, dass auch eine Extrapolation nach längeren Wellen erlaubt sein wird. Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b\,l^{-2} + c\,l^2 + d\,l^{-4}$$

$l = \lambda/n$; λ ist die Wellenlänge in μ, n der Brechungsexponent. Die Constanten sind von Carvallo[1]) aus dem sichtbaren und ersten ultrarothen Spectrum bestimmt zu:

$$a = +\,0{,}490335 \qquad b = -\,0{,}000713835$$
$$c = +\,0{,}001584 \qquad c = -\,0{,}000001042\text{-}$$

Ich nehme daher an, dass die Formel mit diesen Constanten richtig ist, berechne nach ihr die zu den Wellenlängen μ gehörigen Brechungsindices n und aus ihnen die für mein Prisma giltigen Minimalablenkungen δ, die in folgender Tabelle zusammen gestellt sein mögen:

Dispersion des Fluorits.

μ	0,656	0,807	0,850	0,896	0,950	1,009
δ	31° 29,4′	31° 20,0′	31° 18,1′	31° 16,1′	31° 13,6′	31° 11,6′
n	1,4326	1,4306	1,4302	1,4298	1,4294	1,4290
μ	1,076	1,152	1,240	1,345	1,466	1,613
δ	31° 9,7′	31° 7,7′	31° 5,3′	31° 2,8′	30° 59,9′	30° 56,9′
n	1,4286	1,4282	1,4277	1,4272	1,4266	1,4260
μ	1,792	1,981	2,02	2,30	2,48	2,66
δ	30° 52,5′	30° 47,6′	30° 47,1′	30° 39,8′	30° 34,4′	30° 29,1′
n	1,4251	1,4242	1,4240	1,4225	1,4214	1,4203
μ	2,69	2,93	3,22	3,56	3,70	3,92
δ	30° 28,1′	30° 20,3′	30° 10,4′	29° 56,9′	29° 52,1′	29° 42,4′
n	1,4201	1,4185	1,4165	1,4137	1,4127	1,4107
μ	4,10	4,28	4,52	4,71	4,94	5,18
δ	29° 34,6′	29° 25,9′	29° 13,3′	29° 4,2′	28° 52,1′	28° 38,7′
n	1,4091	1,4073	1,4047	1,4028	1,4003	1,3975
μ	5,52	5,70	6,02	6,25	6,48	6,75
δ	28° 18,1′	28° 7,1′	27° 46,0′	27° 30,3′	27° 14,2′	26° 54,1′
n	1,3932	1,3909	1,3865	1,3832	1,3798	1,3756
μ	7,00	7,25	7,50	7,75	8,00	8,25
δ	26° 35,1′	25° 15,2′	25° 54,7′	25° 33,5′	25° 11,6′	24° 49,0′
n	1,3715	1,3673	1,3630	1,3585	1,3538	1,3489
μ	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
δ	24° 25,6′	24° 1,6′	23° 36,8′	23° 11,3′	22° 44,4′	22° 18,1′
n	1,3439	1,3387	1,3333	1,3278	1,3219	1,3162
μ		10,00	10,25	10,50	11,0	
δ		21° 50,5′	21° 22,1′	20° 52,9	19° 52,4	
n		1,3101 [2])	1,3039	1,2974	1,2840	

Von 2,6 μ an gibt die neue Dispersionscurve wesentlich andere Werthe, als die früheren Bestimmungen von Rubens

1) Carvallo, Compt. rend. **116.** p. 1189. 1893.

2) Rubens gibt hier versehentlich den Brechungsexponenten 1,2951 an.

und Snow. Bei einer Minimalablenkung von 27°5′ ergiebt sich jetzt eine Wellenlänge von 6,605 μ, während nach der früheren Bestimmung hier die Wellenlänge 8,07 μ lag.

In Folge dieser Abweichungen bei langen Wellen sind meine *sämmtlichen früheren Angaben über grössere Wellenlängen als 2,6 μ unrichtig*. Nach der Uebereinstimmung, die Hr. Rubens nun mit *zwei verschiedenen Gittern* erhalten hat, ist es andererseits einigermaassen wahrscheinlich, dass die neuen Zahlen nicht mehr erheblich unrichtig sind.

Im Folgenden finden sich die Wellenlängen der Spectren der Kohlensäure und des Wassergases verzeichnet, soweit sie nicht p. 214 angegeben sind. Die vergleichbaren Zahlen anderer Beobachter finden sich dabei und zwar bedeuten: J. W. H. Julius, Å. Ångström und L. Langley (Absorptionsbanden des Langley'schen Sonnenspectrum). Die langen Wellen des Wassergasspectrum vgl. p. 214, das Spectrum des flüssigen Wassers p. 218.

Kohlensäurespectrum.

Haupterhebung			Maximum bei für	δ	μ	μ
von 29° 0′ bis 29° 40′			die Bunsenflamme	29° 21,2′	4,366	4,32 J.
„ 4,79 „ 3,98 μ			über 1000°	29 21,8	4,359	
			600°	29 24,5	4,305	
			17°	29 28,2	4,233	4,6 L. 4,36 Å.
kleinere Erhebung						
von 30° 19′ bis 30° 40′	17°	trocken		30° 29′	2,662	2,70 Å.
„ 2,97 „ 2,29 μ		ungetrocknet		30 30	2,621	

Wassergasspectrum.

starke Erhebung		Maximum bei für	δ	μ	μ
von 30° 10′ bis 30° 43′		Knallgasflamme [1]	30° 26.0′	2,756	2,67 J.
„ 3,23 „ 2,17 μ		Bunsenflamme [1]	30 25,5	2,774	
		über 1000°	30 26,0	2,756	
		500°	30 29	2,662	
		100°	30 30,8′	2,599	2,64 L.
kleinere Erhebung					
von 30° 43′ bis 30° 56′		Knallgasflamme	30 52,0	1,812	
„ 2,17 „ 1,65 μ		Bunsenflamme	30 51,5	1,831	1,83 L.
		über 1000°	30 51,0	1,851	
„ 30° 56 „ 31° 10′		Knallgasflamme	31 3	1,337	
„ 1,65 „ 1,07 μ		Bunsenflamme	31 2	1,378	1,4 L.
		über 1000°	31 2	1,378	

1) l. c. p. 16.

Anhang I.

Schliesslich habe ich zu den Bemerkungen, welche Hr. Rubens am Schlusse seiner letzten Arbeit[1]) über einen Satz in meiner früheren Arbeit macht, Folgendes zu sagen:

Nachdem ich in dieser Arbeit[2]) die theoretisch richtige Construction zur Bestimmung des Maximum der Absorption gegeben, sprach ich von gewissen Vereinfachungen dieser Construction, welche nur geringe Fehler brächten, und erwähnte dabei, dass Hr. Rubens *in seiner ersten Arbeit* die charakteristischen höchsten und tiefsten Stellen des Interferenzspectrums nach einer theoretisch nicht ganz richtigen, praktisch aber wohl genügend genauen Methode bestimmt habe, welche ebenfalls eine Vereinfachung der von mir angegebenen richtigen Construction ist.

Dieser Satz bezieht sich *nur auf die erste Arbeit des* Hrn. Rubens und nicht auf die Arbeit der Hrn. Rubens und Snow, in der eine andere Methode benutzt wird, von der es nicht ohne weiteres ersichtlich war, dass sie eine Vereinfachung meiner Methode ist und darum von mir an jener Stelle nicht mit erwähnt ist. Hr. Rubens gibt nunmehr den Beweis für die theoretische Richtigkeit dieser zweiten Methode und hält sie für den Fall des Interferenzspectrums für praktisch brauchbarer, als die von mir angegebene Methode. Es mag das richtig sein, wenn auch bei der Construction der äusseren und inneren tangirenden Energiecurven die Willkür bisweilen zu wenig ausgeschlossen erscheint.

Die von mir angegebene Methode ist nicht nur in dem speciellen Falle der Absorptionsminima theoretisch richtig, sondern in allen denjenigen Fällen, wo es sich um die Bestimmung der tiefsten und höchsten Punkte von Discontinuitäten handelt, die sich in oder über einem continuirlichen Energiespectrum befinden, und deren Ordinaten proportional der Intensität der betreffenden Wellenlängen des continurlichen Spectrums sind. Dies ist der Fall bei Absorptions- und Interferenzerscheinungen.

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 392. 1894.
2) F. Paschen l. c. p. 8.

Lagert sich aber z. B. über den an- oder absteigenden Ast eines Emissionsmaximums ein anderes, von dem ersten unabhängiges, so tritt natürlich an Stelle der von mir angegebenen Tangentenconstruction die von Hrn. Rubens in seiner ersten Arbeit benutzte Construction der parallelen Tangenten als theoretisch richtige Construction zur Bestimmung des höchsten Punktes dieses zweiten übergelagerten Maximums. Diese Construction habe ich z. B. benutzt zur Bestimmung der höchsten Punkte der über die allgemeine Absorption übergelagerten Absorptionsstreifen bei 1,42 μ und 1,96 μ im Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers (vgl. p. 219).

Anhang II.

Nach dem Abschluss der vorstehenden Abhandlung erschien eine Notiz[1]) von Hrn. E. Pringsheim: „Bemerkungen zu Hrn. Paschen's Abhandlung: „Ueber die Emission erhitzter Gase". Ich werde die Behauptungen des Hrn. Pringsheim einzeln im Folgenden besprechen.

I.

Hr. Pringsheim behauptet, dass er in seinen Arbeiten[2]) immer nur das Aussenden des *Linienspectrums* gasförmiger Elemente gemeint habe, aber nicht das des *Bandenspectrums*. Ich hätte seine nur für das Linienspectrum gültige Ansicht *willkürlich extrapolirt*.

Hierauf habe ich zu erwidern, dass Hr. Pringsheim in seinen Arbeiten nichts darüber gesagt hat, was für Spectra er meine. In seiner ersten Arbeit wirft er als Fragen für seine Untersuchung die zwei folgenden auf: 1. „Haben Gase die Fähigkeit, durch blosse Temperaturerhöhung leuchtend zu werden? 2. Können wir gasförmige Lichtquellen herstellen, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügen?"

Nirgends gibt Hr. Pringsheim eine Einschränkung dieser allgemeinen Fragestellung. Als Resultat seiner Untersuchungen verneint Hr. Pringsheim diese allgemein gehaltenen Fragen, indem er am Schlusse seiner ersten Arbeit sagt: „Es gibt

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **51**. p. 441. 1894.
2) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45**. p. 428. 1892 und **49**. p. 347. 1893.

keine gasförmige Lichtquelle, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt. 2. Die Annahme, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchten können, ist eine weder aus experimentellen noch aus theoretischen Gründen nothwendige Hypothese."

Bereits Hrn. H. Ebert[1]) schien der Schluss des Hrn. Pringsheim in dieser Allgemeinheit zu weitgehend, da die Wärmestrahlung der Gase zeige, dass jedenfalls kein principieller Grund dagegen spreche, dass auch Strahlen kürzerer Periode durch genügende Temperatursteigerung in genügender Menge ausgesandt würden.

Aber Hr. Pringsheim hat in seiner ersten Arbeit in einer nicht misszuverstehenden Weise ausgesprochen, dass auch die *Wärmestrahlung der Gase*, welche von Hrn. Julius und R. v. Helmholtz beobachtet sei, *nur von dem chemischen Process abzuhängen scheine.* Dort hat Hr. Pringsheim noch keinen solchen Unterschied zwischen dem „*Leuchten*" und dieser „*Strahlung*" gemacht, wie er ihn jetzt aufstellt. Wenn Hr. Pringsheim jetzt den Satz schreibt: „Daran schloss sich die weitere Frage, ob Gase überhaupt die Eigenschaft haben, durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission von *Licht*strahlen veranlasst zu werden; dass die oben genannten Gase *Wärme*strahlen infolge ihrer Temperatur aussenden, das hat Siemens . . . angenommen", so könnte es fast so scheinen, als ob Hr. Pringsheim wieder den alten Unterschied zwischen Wärme-, Licht- und actinischen Strahlen aufstellen will.

In der zweiten Arbeit des Hrn. Pringsheim p. 364 findet sich sogar die folgende Aeusserung bezüglich der festen und flüssigen Körper: „Die Analogie mit den festen und flüssigen Körpern, bei denen die Lichtemission anscheinend lediglich durch die Temperatur bedingt ist, kann nichts beweisen, weil schon der vollständige Gegensatz zwischen dem Charakter der Gasspectra und dem continuirlichen Spectrum der festen Körper und Flüssigkeiten auf einen grundsätzlichen Unterschied in dem Mechanismus des Leuchtens hinweist."

Das Wort „*anscheinend*" soll doch nicht etwa heissen, dass auch für die continuirlichen Spectren ausser der Tem-

1) H. Ebert, Wied. Ann. **49.** p. 655, Anm. 1. 1893.

peratur noch andere Ursachen (abgesehen natürlich von den Phosphorescenzerscheinungen) für diese Emission möglich seien?

Der zweite Theil des citirten Satzes sagt klar und deutlich, dass Hr. Pringsheim die discontinuirliche Emission der Gase gemeint hat im Gegensatz zu der continuirlichen fester und flüssiger Körper.

Einen Unterschied zwischen dem Linien- und Bandenspectrum von Gasen in der fraglichen Beziehung stellt Hr. Pringsheim erst jetzt auf.

Die Antwort auf die erste Behauptung der Bemerkungen des Hrn. Pringsheim kann nach dem Dargelegten nicht anders lauten, als dass es möglich ist, dass Hr. Pringsheim bei der Aufstellung seiner früheren Behauptungen vorzugsweise an das Linienspectrum gedacht habe. Gesagt hat er es aber nirgends. Vielmehr finden sich genügend Stellen in seinen Abhandlungen, aus denen hervorgeht, dass Hr. Pringsheim jede charakteristische Emission der Gase und besonders auch die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Flammen gemeint hat im Gegensatz zu der Emission der festen Körper.

Ich muss demnach erstens mich dagegen verwahren, dass ich ihm eine andere Anschauung untergelegt habe, die Hr. Pringsheim nie ausgesprochen habe. Ich muss zweitens constatiren, dass Hr. Pringsheim seine frühere Ansicht erheblich modificirt hat, indem er jetzt nur noch das Linienspectrum für seine Hypothese in Anspruch nimmt, dagegen das Bandenspectrum bereits ausgeschlossen hat und z. B. die ultrarothen Spectra der Flammen hat fallen lassen.

II.

Die zweite Bemerkung des Hrn. Pringsheim gegen meine Arbeit besagt: „Es hätte gar kein Zweifel darüber bestehen können, dass Kohlensäure und Wasserdampf durch blosse Erhitzung das von Julius bei Flammen gefundene Spectrum emittiren. Dass sei eine Thatsache, an deren Richtigkeit von vornherein niemand zweifeln konnte. Meine in dieser Richtung angestellten Bemühungen könnten demnach für die Beurtheilung des Problems der Temperaturemission der Gase keine neuen Gesichtspunkte liefern.

Darauf ist zu erwidern, dass nach der von Hrn. Pringsheim in seinen zwei Abhandlungen niedergelegten Anschauung dies Verhalten von Kohlensäure und Wasserdampf nicht zu erwarten war. Sagt Hr. Pringsheim doch dort, dass die Strahlung der Flammen nur von dem chemischen Process abzuhängen scheine (p. 429, erste Arbeit). Die vorliegenden Beobachtungen von Tyndall, Magnus, Röntgen, Julius und Ångström, nach denen Hrn. Pringsheim jetzt die von mir nachgewiesene Thatsache als selbstverständlich erscheint, lagen bereits zur Zeit der ersten Abhandlung des Hrn. Pringsheim vor. Hr. Pringsheim hat dort diesen selbstverständlichen Schluss nicht gezogen und behauptet dort von dieser Emission noch das gerade Gegentheil. Der allgemeine Satz des Hrn. Pringsheim: „Es gibt keine gasförmige Lichtquelle, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt", wäre wohl etwas anders ausgefallen, wenn Hr. Pringsheim den jetzt so selbstverständlich erscheinenden Schluss gezogen hätte.

III.

Hr. Pringsheim behauptet, die von Hrn. W. H. Julius und mir dargestellten Emissionsspectra der Kohlensäure und des Wasserdampfes seien überhaupt keine discontinuirlichen Spectren. Sie seien keine charakteristischen Gasspectren, sondern entsprächen vollständig den continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper. Es wäre allerdings möglich, zu behaupten, dass diese Spectren Bandenspectra seien, welche sich bei genauerer Untersuchung in Linien auflösen lassen würden. Aber diese Behauptung liesse sich vorläufig nicht beweisen, und es sei keine Aussicht vorhanden, dass die von mir angewendete Methode diesen Beweis jemals liefern könne.

Hierzu muss ich bemerken, dass erstens bereits vor dieser Bemerkung des Hrn. Pringsheim die Auflösung mehrerer der fraglichen Spectralerhebungen in einzelne, getrennte Banden gelungen war; dies konnte Hr. Pringsheim indessen nicht wissen; denn die Gründe dafür finden sich erst in der vorstehenden Arbeit p. 213. Die bei dieser Zerlegung erhaltenen einzelnen Banden sind immer noch relativ breite Bänder, die sich über mehrere 100 Å.-E. erstrecken. Indessen ist an der citirten Stelle der vorstehenden Arbeit gezeigt, dass zweitens

eine weitere Zerlegung dieser Banden wahrscheinlich ist und mit meinen Hülfsmitteln nicht unmöglich erscheint.

Aber, selbst wenn diese Auflösung einiger Erhebungen in einzelne Banden nicht vorläge, könnte man Hrn. Pringsheim nicht zustimmen, dass diese ultrarothen Spectren von Kohlensäure und Wasserdampf nicht discontinuirliche und nicht charakteristische Gasspectra sind, dass sie mehr Aehnlichkeit mit continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper haben, als mit den sonst bekannten Bandenspectren gasförmiger strahlender Energiequellen. Das kann doch wohl kaum ein continuirliches Spectrum genannt werden, in dem die strahlende Energie innerhalb Spectralbezirke, die nur etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des ganzen verfügbaren Spectrum ausmachen, zweimal von Null bis zu erheblichen Werthen ansteigt, um zweimal wieder bis zum Verschwinden abzunehmen, wie bei der Kohlensäure. Ferner finden sich im Spectrum des Wasserdampfes zwei kleinere und drei Haupterhebungen, von denen eine wieder zahlreiche kleine Maxima besitzt. Würde nicht z. B. das von Kayser und Runge als Normalspectrum benutzte Eisenspectrum bolometrisch mit breitem Spalt aufgenommen sich ebenso über das ganze sichtbare Gebiet erstrecken? Glühende feste Körper haben dagegen ein Spectrum, in dem bei allen Wellenlängen erhebliche Energie vorhanden ist, und nirgends derartige Discontinuitäten. Die Energievertheilung zeigt vielmehr im Allgemeinen (d. h. abgesehen von Phosphorescenzerscheinungen) nur ein einziges Intensitätsmaximum.

Hr. Pringsheim führt die Absorptionsspectra der festen und flüssigen Körper in dünnen Schichten, sowie das Absorptionsspectrum des Blutfarbstoffes als ganz analoge Spectren an, wie die der CO_2 und H_2O. Zunächst ist zu bemerken, dass diese Spectra ganz andere sind, als diejenigen, welche dicke Schichten fester Körper emittiren und absorbiren. Während nur die letzteren als continuirliche zu bezeichnen sind, kann man die ersteren nicht anders als discontinuirlich nennen. Sie sind weiter mit ihren Discontinuitäten charakteristisch für den Körper. Ein Unterschied zwischen den Spectren der CO_2 und H_2O und diesen Absorptionsspectren besteht darin, dass sich zu der selectiven und für den festen oder flüssigen Körper charakteristischen Absorption der letzten Spectren eine erheb-

liche continuirliche Absorption gesellt, welche mit der Vergrösserung der Schichtdicke ausserordentlich schnell zunimmt und bald eine totale d. h. continuirliche Absorption herbeiführt (vgl. d. Spectrum d. flüssigen Wassers p. 220). Bei den Spectren der Gase CO_2 und H_2O ist ausser der charakteristischen discontinuirlichen Emission oder Absorption dieser Gase selbst bei grosser Schichtdicke keine continuirliche Emission oder Absorption von mir bemerkt. Doch ist dieser Unterschied wohl nur ein quantitativer und von der Dichte des Gases abhängiger.

Die grösste Aehnlichkeit haben die Spectra der Gase CO_2 und H_2O mit Bandenspectren, wie z. B. der Vergleich des von mir mit dem Gitter gefundenen Spectrum der Bunsenflamme (die Banden bei 1,4, 1,8 und 2,7 μ) mit dem Bandenspectrum des Kohlebogens lehrt, welches Hr. B. W. Snow [1]) bolometrisch aufgenommen hat.

Aber selbst wenn Hr. Pringsheim den Beweis lieferte, dass die beregten Erhebungen in den Spectren der CO_2 und H_2O bei grösserer Dispersion nicht in einzelne Banden zerfielen, so würde man doch diese Spectra als discontinuirliche und mit ihrem Discontinuitäten charakteristische Gasspectra ansehen müssen.

IV.

An sonstigen, mehr nebensächlichen Ausstellungen des Hrn. Pringsheim an meiner Arbeit sind die folgenden zu nennen:

1. Meinem Schluss, dass es nicht möglich sei, noch eine Dissocation im gewöhnlichen Sinne anzunehmen, wenn CO_2 nur mit Platin von 120° in Berührung kommt, scheint Hrn. Pringsheim jede Beweiskraft zu fehlen, da die spectralanalytische Methode zum Nachweise jener Dissociation (vorausgesetzt nämlich, dass die beobachtete Emission nur durch die Dissociation entsteht) eben viel empfindlicher sei, als die von V. Meyer benutzte, nach der bei 1700° erst eben spurenweise Dissociation nachzuweisen ist. Wenn die Dissociation bei 842° einen Ausschlag von 566 Theilen giebt, so wäre nicht einzusehen, warum nicht bei 114° ein Ausschlag von 3 Scalentheilen erhalten werden soll. Vom Standpunkt der Dissociationshypothese sei

1) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** p. 208. 1892. Fig. 3, Taf. III.

kein anderer Verlauf zu erwarten, als der von mir gefundene. Indessen will Hr. Pringsheim nicht behaupten, dass diese Hypothese selbst begründet ist.

Hierzu möchte ich nur bemerken, dass man ja auf Grund thermodynamischer Betrachtungen und des Gesetzes der Massenwirkung den Dissociationsgrad der Kohlensäure für alle Temperaturen und Drucke berechnen kann (aus der bekannten Dissociation für eine Temperatur und einen Druck und aus der ebenfalls bekannten Wärmetönung, welche der Gleichung $2\,CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2\,CO$ entspricht.[1]) Man findet, dass bei 1 Atm. Druck bei 1000° 0,06 Proc. CO_2 dissocirt sind, bei 100° C. aber dann nur etwa 10^{-20} Proc., Wenn ich demnach bei 100° 3 mm Auschlag erhalte, müsste ich cet. par. bei 1000° den Ausschlag $1{,}8.10^{19}$ mm erhalten, d. h. es ist im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Pringsheim auf Grund der Dissociationshypothese ein ganz anderer Verlauf, als der von mir gefundene zu erwarten.

2. Es soll nach Hrn. Pringsheim die Thatsache, dass im Spectrum der Bunsenflamme das von Ångström beobachtete Absorptionsmaximum des Methans nicht als Emissionsmaximum auftritt, und dass ferner im Spectrum der Chlorknallgasflamme das Spectrum des Cl nicht vorhanden ist, nicht im Einklang stehen mit meiner Angabe, dass die Emission von sehr hoch (ca. 1200°) erhitzter CO_2 ca. $^3/_4$ so hoch ist, wie die entsprechende in der Bunsenflamme. Auch soll diese Angabe mit Thatsachen, die R. v. Helmholtz gefunden hat, nicht im Einklang stehen.

Wenn das Verhalten der Gase Methan und Chlor in den bezeichneten Flammen gegen meine Angabe beweisend sein soll, müsste erst nachgewiesen werden, dass diese Gase vor ihrer chemischen Umsetzung in der Flamme eine so hohe Temperatur haben, dass ihr Emissionsmaximum im Spectrum der Flamme hätte erscheinen müssen. Die Temperatur im inneren Flammenkegel ist sehr gering. Einige hundert Grade kühler als die Flamme, ist das Gas nicht mehr in der Lage, eine mit den CO_2- und H_2O-Maximen vergleichbare Strahlung auszusenden. Besteht das Chlor- und Methangas noch als solches

1) Vgl. Le Chatelier, Zeitschr. Phys. Chem. 2. p. 782. 1888 und W. Nernst, Theoret. Chem. p. 357 und p. 522. 1893.

in der Verbrennungszone oder in einer Zone, wo die Temperatur so hoch ist, dass das Spectrum dieser Gase hätte erhalten werden müssen?

Der Vergleich der Strahlungsintensität des 1200° heissen CO_2-Stromes mit derjenigen der Bunsenflamme ist kein exacter. Ich habe ihn auch nicht als solchen angegeben. Erstens ist es schwierig, die in beiden Fällen strahlende CO_2-Menge zu bestimmen, zweitens ist die Temperatur des CO_2-Stromes schwer zu messen, drittens ist die Temperaturfunction unbekannt, vermittelst deren für die betrachtete Wellenlänge der Vergleich der beiden Fälle möglich wird. Ich habe statt dessen später die Intensität der CO_2-Emission und Absorption nach dem Kirchhoff'schen Gesetze mit der Emission des Russes gleicher Temperatur und Wellenlänge verglichen und bin dabei zu demselben Resultat gekommen, welches nach den Angaben in meiner ersten Arbeit schon wahrscheinlich ist, dass nämlich auch für die Emission der in der Flamme gegenwärtigen gasförmigen Verbrennungsproducte keine andere Ursache anzunehmen nöthig sei, als allein die Temperatur ihrer Molecüle.

Es lässt sich indessen leicht überschlagen, dass das angegebene Intensitätsverhältniss der beiden Strahlungen auf Grund der „Dissociationshypothese" nicht vorhanden sein kann, sondern für die „Temperaturhypothese" spricht. Der CO_2-Strom von 1200° C und 2 bis 3 mm Dicke giebt den Ausschlag 3, wenn die Bunsenflamme bei nahe gleicher scheinbarer Breite (vom Spalt aus gesehen) denjenigen 4 giebt. Der CO_2-Strom absorbirt kalt 55 Proc. von der Wellenlänge des Maximums der CO_2-Bande (vgl. l. c. p. 34). Ich nehme diese Absorption auch bei 1200° an. Die Bunsenflamme absorbirt an derselben Spectralstelle 32,3 Proc. (vgl. l. c. p. 45). Die Division der Strahlungsintensität durch die Absorption ergiebt die Strahlungsintensität einer ∞ dicken Schicht (vgl. l. c. p. 45).

Eine ∞ dicke Schicht CO_2 von 1200° strahlt danach die Wellenlänge des CO_2-Maximum mit der Intensität 0,441 mm aus, wenn eine ∞ dicke Schicht entleuchteter Bunsenflammen für dieselbe Spectralstelle den Ausschlag 1 giebt. — Nach meinen Untersuchungen über die Gesammtemission des Platins gibt Platin von 1200° den Ausschlag 1485 mm, wenn Platin von 1470° denjenigen 3693 gibt (vgl. Wied. Ann. 49. p. 66. 1893).

Das Verhältniss ist 0,402 : 1, also nahe dasselbe, wie das der Gasemissionen beim obigen Versuche. — Dagegen beträgt der Dissociationsgrad der Kohlensäure bei 1200° und 1 Atm. 0,25 Proc., derjenige in der entleuchteten Bunsenflamme, wo ihr Partialdruck ca. 0,044 Atmosphären und ihre Temperatur 1470° ist, 2,3 Proc. (vgl. Le Chatelier, Zeitschr. Phys. Chem. 2. p. 784. 1888), d. h. auf Grund der „Dissociationshypothese" wäre das Ausschlagsverhältniss 0,11 : 1 zu erwarten. (Der Partialdruck der CO_2 in der nichtleuchtenden Bunsenflamme ist folgendermaassen geschätzt: die Absorption der Bunsenflamme beträgt (vgl. oben) für die Wellenlänge des CO_2-Maximum 32,3 Proc. Diese Absorption entspricht einer 1 mm dicken CO_2-Schicht von Atmosphärendruck (und Zimmertemperatur!). Da die Flamme selbst ca. 23 mm breit ist, folgt der Partialdruck $^1/_{23}$ Atm.)

Die von R. v. Helmholtz gefundene Thatsache, dass durch Vorwärmen der zu verbrennenden Gase die Gesammtstrahlung der Flammen häufig sehr erheblich abnimmt, obwohl die Flammentemperatur bedeutend (?) in die Höhe geht, müsste wohl erst genauer untersucht werden, ehe sie gegen meine Ansicht angeführt werden kann. Die Wirkung des Vorwärmens scheint mir eine ziemlich complicirte zu sein. Andere Befunde von R. v. Helmholtz stimmen mit der von mir gefundenen und von Hrn. Pringsheim beanstandeten Thatsache, z. B. der, dass die Flammen bei Kohlensäurezufuhr stärker, als bei einer Mischung mit gleichviel Luft strahlen.

Ich bleibe bei meiner Behauptung, dass auch in den Flammen die Verbrennungsgase lediglich infolge ihrer Temperatur emittiren.

Alles in allem kann ich meine Ansicht nur dahin zusammenfassen, dass Hr. Pringsheim seine Anschauung auf Grund meiner Arbeit sehr geändert hat. Meine Versuche, welche sich u. a. gegen die alte Pringsheim'sche Anschauung richteten, haben erwiesen, dass es gasförmige Lichtquellen giebt, deren Energie das Kirchhoff'sche Gesetz befolgt. Es sind das vor der Hand nur Emissionen, die wahrscheinlich in einem Bandenspectrum bestehen. Hr. Pringsheim hat sich mit seiner Anschauung nunmehr auf die Linienspectren beschränkt.

Es wird schwer sein, Hrn. Pringsheim auch bezüglich

des Linienspectrum von der Möglichkeit einer Temperaturemission zu überzeugen. Denn erstens werden für die Emission eines Linienspectrum höhere Temperaturen nöthig sein; zweitens nimmt Hr. Pringsheim ja, wenn er keinen bekannten chemischen Process angeben kann, einen noch unbekannten chemischen Vorgang an, der eben nur durch die ausserordentlich empfindliche Spectralreaction angezeigt werden soll. Schliesst man aber ein solches Verfahren als Cirkelschluss aus, so finden sich in den beiden Arbeiten des Hrn. Pringsheim wohl eine Reihe von Versuchen, welche für die Möglichkeit einer Temperaturemission von Linienspectren sprechen.

Im Gegensatz zu der Schlussbemerkung des Hrn. Pringsheim dürfte die Frage, ob die Temperatur allein genügt, die Gase zur Emission ihres charakteristischen Linien- oder Banden-Spectrum zu bringen, für die Mechanik des Leuchtens von erheblichem Interesse sein, wenn sie auch für die practische Herstellung von Gasemissionen kürzerer (sichtbarer) Wellenlängen von untergeordneter Bedeutung sein mag.

Nach Abschluss dieser Erwiederung auf Hrn. Pringsheim's Bemerkungen erschien im Philos. Mag. ein Artikel von Hrn. Arthur Smithells über denselben Gegenstand.[1]) Hr. Smithells hat erstens Hrn. Pringsheim's Arbeiten ebenso verstanden, wie ich. Zweitens ist er meiner Meinung, dass Hr. Pringsheim seine Schlüsse nicht bewiesen hat. Auch sonst spricht Hr. Smithells bezüglich mehrerer Fragen genau dasselbe aus, was ich in meiner ersten Arbeit kürzer oder ausführlich besprochen habe. Hr. Smithells hat seine Anschauungen indessen mehr vom Standpunkt des Chemikers aus gewonnen.[2])

Hannover, März 1894.

---

1) A. Smithells, The Luminosity of Gases. Philos. Mag. **37**. p. 245. 1894.

2) In der Schlussbemerkung führt Hr. Smithells die nach Arrhenius mögliche electrolytische Dissociation der Salze in den Flammen als möglichen Grund für das Leuchten an. Ich möchte dazu bemerken, dass nach den Versuchen von Arrhenius die Leitfähigkeit der Salze in der Flamme proportional der Leuchtintensität ist. Wenn sich diese Beziehung bestätigt, ist die Vermuthung begründet, dass beide Erscheinungen dieselbe Ursache haben.

2. *Ueber einige Methoden der Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne; von F. Melde.*

Fortsetzung und Schluss.[1])

19. Ich wende mich nun zur Darstellung einer dritten Methode der Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne, welche Methode von den bis jetzt beschriebenen abweicht, aber das mit ihnen gemein hat, dass wiederum das Auge mithilft. Sie besteht darin, dass man die Transversal- oder Longitudinalschwingungen eines Körpers mit der fraglichen Schwingungszahl N überträgt auf einen *Stab* und diesen befähigt eine *Transversal*schwingung auszuführen, welche möglichst genau unisono mit der Schwingung N ist, die übertragen wird. Die Transversalschwingungen eines Stabes mit rectangulären Querschnitt sind nämlich theoretisch und empirisch so genau untersucht, dass man aus der Zahl der Knotenlinien, welche durch aufgestreuten Sand auf ihm gebildet werden, sowie aus den Dimensionen, dem Elasticitätscoefficienten und dem specifischen Gewichte des Stabes die Schwingungszahl *berechnen* kann, womit, falls man sicher ist, dass diese Zahl wegen des Unisonos der Schwingungen mit der zu findenden Schwingungszahl N eines anderen Körpers übereinstimmt, auch diese gefunden ist.

Bei den Transversalschwingungen der Stäbe kommen nun verschiedene Arten der Unterstützung bezw. Befestigung vor. Für unseren jetzigen Zweck empfehlen sich von diesen verschiedenen Arten nur zwei, nämlich entweder so, dass der Stab an beiden Enden frei, oder so, dass er an einem Ende absolut fest am anderen frei ist. Das Mittel, welches man nun hat, um eine Oberschwingung eines Stabes unisono z. B. mit einer transversal schwingenden Gabel zu machen, besteht offenbar nur darin, dass man die Länge des beiderseits frei schwingenden bezw. des einseitig frei schwingenden Stabes successiv ändert. Da man hierbei aber bei einem beiderseits frei schwingenden Stabe dessen Länge nur durch Abschneiden verkürzen kann, während bei einem einseitig freien Stabe die Ver-

1) Nämlich von der Abhandlung Bd. 51 p. 696.

änderung blos durch eine veränderte Einklemmung erzielt wird, und der einmal benutzte Stab seiner ganzen Länge nach unverändert bleibt, so leuchtet ein, dass ein beiderseits frei schwingender Stab sich weniger empfiehlt, auch schon aus dem Grunde, weil ein solcher lose auf Korkstücke etc. aufgelegt werden muss und somit ein leicht verschiebbares Ding ist, was für eine sonstige sichere Aufstellung wenig passt. Eine Figur wird nun den ganzen Zusammenhang klar stellen.

20. In dieser Fig. 1 stellt L einen Sandstein von 30 cm Länge, 11 cm Breite und 16 cm Höhe vor, in welchen eine starke Eisenklemme k eingegypst ist, um in ihr den Stab ss festzuklemmen. Der Sandstein liegt auf einer soliden Unterlage B (Tisch, Dreifussgestell) auf und kann auf dieser namentlich nach rechts und links in der Richtung des Stabes ss verschoben werden. Die auf ihre Schwingungszahl N zu untersuchende Gabel ist wiederum, wie bei der früheren vibroskopischen Methode in einem starken Holzklotz K festgeschraubt, der seinerseits auf einer höherstehenden soliden Tischplatte befestigt wird. Die Gabel wird in der Richtung des Pfeils *von oben nach unten* mittelst eines Violinbogens angestrichen. Die Uebertragung der Transversalschwingungen der Gabel auf den Stab geschieht durch ein Korkstückchen, welches am vorderen Ende des unteren Zinkens mit Kitt befestigt ist und welches nach unten keilförmig zugeschnitten ist. Der Stab selbst wird nicht etwa auch mittelst Kitt an diesem Korkstückchen und hiermit an der Gabel befestigt, sondern es liegt der Stab nur leise an dem Korkstückchen an.

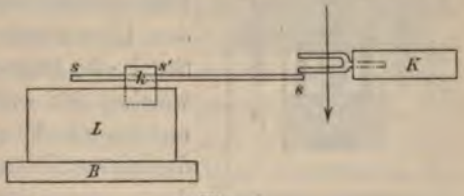


Fig. 1.

Der weitere Versuch verläuft nun so: Nachdem ein anscheinend passendes Stück des Stabes als schwingendes Stück $s's$ vorläufig gewählt und die Klemme k fest zugeschraubt ist, streut man feinkörnigen gut geschlemmten Sand in ganz geringer Menge auf den Stab und streicht die Gabel an. Aus dem Verhalten des Sandes erkennt man das weitere. Ordnet er sich nicht sofort in völlig geradlinigen Knotenlinien *genau*

senkrecht zur Längsrichtung des Stabes an, so ist das Unisono der Schwingungen von Gabel und Stab nicht oder noch nicht völlig erreicht. Man verlängert oder verkürzt sodann das Stück $s's$, klemmt wieder fest und streicht die Gabel wieder an, am besten, nachdem der frühere Sand entfernt und neuer aufgestreut wurde. So fährt man millimeterweise mit der Verlängerung oder auch Verkürzung des freien Theiles $s's$ fort, bis man merkt, dass der Sand sich in regelmässigen Knotenlinien anordnen will. Dann ist man nicht weit vom Ziel. Denn vielleicht eine Verlängerung oder Verkürzung um ein Bruchtheil eines Millimeters bewirkt, dass beim Anstreichen augenblicklich eine völlig reguläre Knotenfigur sich einstellt. Das Unisono ist dann erreicht.

Zunächst muss nun erst noch die Klemme k näher beschrieben werden. Bei der Einklemmung von Stäben, Lamellen sind zwei Dinge zu beachten. Einmal nämlich muss die Klemmvorrichtung so sein, dass die beiden Klemmbacken mit ihrer nach dem Stück des Stabes gelegenen Fläche hin, welches frei schwingen soll, genau eine und dieselbe Ebene bilden, dass also z. B. der obere Klemmbacken nicht im mindesten gegen den unteren vor oder zurück steht. Denn ist eine Unregelmässigkeit am festen Ende des Stabes vorhanden, so fallen auch die Knoten nicht genau der Theorie entsprechend aus. Ferner muss die Klemme so eingerichtet sein, dass der Druck derselben auf den Stab der Quere nach möglichst durchweg derselbe ist. Denn ist letzteres nicht der Fall, so fallen die Knotenlinien namentlich nicht genau senkrecht zur Länge des Stabes aus sondern laufen schief, was übrigens auch dann eintreten kann, wenn das Unisono noch nicht genau erreicht ist. Eine Klemme, welche möglichst all diesen Anforderungen genügt, wurde nun von mir verwendet und soll sie durch die Fig. 2 näher charakterisirt werden. Der Theil der Klemmvorrichtung, welcher in den Sandstein eingegypst ist, zeigt sich in der Figur als der doppelt schief schraffirte Theil P. Der eigentliche freie Theil bildet einen Würfel $ABCD$ mit einer

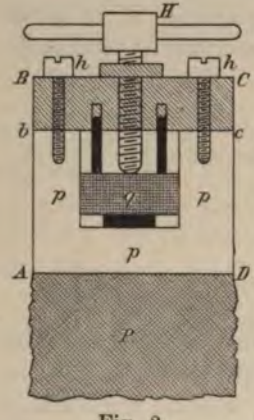


Fig. 2.

Seitenlänge gleich 44 mm. Dieser Würfel ist mit einem Loche durchsetzt, in welchem sich der obere Klemmbacken q verschieben lässt, indem er gleichzeitig durch zwei Führungsstifte — schwarz gezeichnet — eine sichere Führung erhält. Der untere Klemmbacken zeigt sich in p, und bildet dieser mit den senkrechten Stücken p das continuirliche Mitellstück des Klotzes. Auf dieses Mittelstück p ist dann durch vier starke Schrauben h ein Deckelstück $b\,B\,C\,c$ aufgeschraubt, welches von der starken Schraube H durchsetzt wird, die offenbar dazu dient, auf den beweglichen Klemmbacken q zu wirken und zwischen diesem und dem unteren Klemmbacken p den Stab — schwarz gezeichnet — festzuklemmen. Um q an p genau in derselben Ebene liegend zu bekommen, müssen diese Theile zusammen abgeschliffen werden.

Was nun die zu verwendenden Stäbe anlangt, so leuchtet ein, dass dieselben nicht etwa schwere Stäbe sein dürfen, falls die Energie, die vom schwingenden Körper — also z. B. einer Stimmgabel mit kurzen Schenkeln — auf den Stab übertragen werden kann, nicht sehr gross ist. Ich besitze sechs derartige Stäbe, wie sie zu solchen Versuchen passen, nämlich zwei Stäbe aus hartgewalztem Messing, zwei aus englischem Gussstahl und zwei aus Eisen; bei jeder dieser drei Sorten hat einer der Stäbe eine Dicke gleich 2 mm, der andere eine solche gleich 1,5 mm, die Länge der Stäbe beträgt 320 mm, die Breite 10 mm. Die Herstellung solcher Stäbe mit durchweg genau gleicher Dicke und Breite lässt sich nicht etwa durch Feilen erreichen, sondern es muss dies durch eine Hobelmaschine erzielt werden. Eine Berliner Firma[1]) hatte die Stäbe geliefert und entsprachen dieselben vollkommen den gehegten Erwartungen.

21. Zunächst wurde die Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft und zu dem Ende eine Gabel mit bekannter Schwingungszahl N' nämlich 2048 verwendet. Als Stab galt ein Messingstab von 2 mm Dicke. Er lieferte nun bei einer frei schwingenden Länge von 178,0 mm haarscharf vier Knotenlinien und entsprach dieser sein 5. Oberton. Es musste demnach, da

$$N' = \frac{\varepsilon^2 \cdot \pi \cdot h}{4 \cdot \sqrt{3} \cdot L^2} \sqrt{\frac{E \cdot g}{s}}$$

1) Lietzmann u. Krebs, Berlin C., Wallstr. 11. 12.

ist, in dieser Formel die Einstellung der numerischen Werthe erfolgen (vgl. m. „Akustik" p. 140 und 145). Da der 5. Oberton in Betracht kommt, so muss

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 5 - 1}{2} = \frac{9}{2} = 4{,}5\,,$$

ferner $h = 2$ mm, $L = 178$ mm und $g = 9810$ eingestellt werden. Der Elasticitätscoefficient mag zu 9000, das specifische Gewicht zu 8,4 angenommen werden. Die Ausrechnung ergiebt:

$$N' = 1879$$

und weicht dieses Resultat so viel von der Wirklichkeit ab, dass man sich bei ihm nicht beruhigen kann. Der Grund dieser grossen Abweichung liegt aber nicht etwa darin, dass die Methode an sich principiell unzulässig ist, sondern darin, dass in der Formel für N' Grössen vorkommen, die als Unbekannte anzusehen sind. Diese Grössen sind E und s. Messing ist ein so variabel zusammengesetzter Körper, dass für ein bestimmtes Messing, wie es gerade einmal verwendet wird, der Elasticitätscoefficient als unbekannt zu betrachten ist. Ebenso ist s, falls man es nicht vorher genau bestimmt, unbekannt. Infolgedessen kann die Schwingungszahl unmittelbar nach einer theoretischen Formel nicht genau berechnet werden. Man verfährt dann so, dass man den Stab, sei es mit beiderseits freien Enden oder auch mit einem freien Ende, schwingen lässt und hierbei sucht, einen zweiten Ton mit einer auf anderem Wege möglichst genau zu bestimmender Tonhöhe herauszubringen, sodass hernach eine Combination von zwei Gleichungen möglich wird, wobei alle Constanten, bekannte wie unbekannte, herausfallen.

Nach dieser Methode wurde nun der oben bezeichnete Messingstab mit beiderseits freien Enden und zwar so in Schwingung versetzt, dass er seinen 3. Oberton hören liess, dessen Schwingungszahl sich mit einem Appunn'schen Zungensonometer leicht als 381,4 bestimmen liess. Die Formel für die Schwingungen bei beiderseits freien Enden verlangt beim 3. Oberton ein

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 3 + 1}{2} = 3{,}5\,.$$

Mithin besteht nun die Gleichung:

$$\frac{N'}{381{,}4} = \frac{4{,}5^2 \cdot 320^2}{3{,}5^2 \cdot 178^2},$$

wonach sich

$$N' = 2038$$

ergiebt, mit welchem Resultat man zufrieden sein kann.

Wählt man anstatt Messing ein Metall mit viel grösserem Elasticitätscoefficienten und eventuell noch kleinerem specifischem Gewicht, wie das vom Messing, so leuchtet mit Rücksicht auf die theoretische Formel ein, dass zur selben Ordnungszahl eines Obertones bei derselben Tonhöhe, wie bei Messing, eine wesentlich grössere Länge L gehören muss, d. h. dass für dasselbe N die Schwingungsfelder des Stabes länger werden, woraus sich ergiebt, dass man bei sehr hohen Tönen ein Material des Stabes wählen könnte, welches die hervorgehobenen Eigenschaften dem Messing gegenüber besitzt. Ein solches Material ist *Gussstahl*. Auch mit einem Gussstahlstab wurde das vorausgehende Experiment wiederholt. Es lieferte beim einseitigen Einklemmen für die Gabel mit 2048 Schwingungen den 5. Oberton bei einer Länge von 213 mm und ferner bei beiderseits freier Schwingung den 3. Oberton mit 554,8 Schwingungen. Mithin ist

$$N' = 554{,}8 \frac{4{,}5^2 \cdot 320^2}{3{,}5^2 \cdot 213^2}$$

oder

$$N' = 2070,$$

welche Zahl von 2048 etwas mehr abweicht, wie das oben gefundene 2038.

22. Bevor ich nun Resultate, die nach der erläuterten Methode gewonnen wurden, aufführe, mögen erst noch einige weitere Bemerkungen über die äussere Handhabung der ganzen Methode Platz finden. Es wurde oben bemerkt, dass die Gabeln, deren Schwingungen sich auf die Stäbe übertragen sollen, mit dem Violinbogen angestrichen wurden. Dies geht nun sehr gut bei Gabeln bis zum sechsgestrichenen C^6; darüber hinaus jedoch werden die Gabeln mit einem Korkstückchen gemäss der Fig. 6 (Bd. 51 p. 683) versehen und müssen dann, wie früher auseinander gesetzt wurde, mit einem nassen Glasstab angestrichen werden. Am besten kittet man das kleine Kork-

stückchen am *oberen* Zinken der horizontal liegenden Gabel an. Um das Anstreichen der Gabel zu ermöglichen, braucht man keineswegs den Glasstab vorher in das Wasser zu tauchen, sondern es genügt, mittelst eines kleinen Pinselchens nur das Korkstückchen nass zu machen. Hierbei sei jedoch bemerkt, dass sich zum Nassmachen des letzteren verdünnte Essigsäure besser empfiehlt als Wasser; sie befördert offenbar eine bessere Berührung des Glasstabes mit dem Korke und eine Unschädlichmachung von irgend welchen fettigen Stellen des Glasstabes, die jede Tonerzeugung unmöglich machen können. Das Anstreichen muss mit Kraft und mit Geschick erfolgen, indem man zunächst darauf achtet, dass der Glasstab vorn an der Gabel nicht abrutscht und auf das freie Ende des Stabes auftrifft, wodurch dieser verbogen werden könnte.

Das zweite kleine, nach unten zu keilförmig zugeschnittene Korkstückchen, welches in der Breite des Stabes vorn an der *unteren* Fläche des unteren Gabelzinkens aufgekittet wird, kann auch auf der oberen Fläche des *Stabes* mit der Schneide nach oben aufgekittet werden. Die Gabel ist dann, wenn sie mittelst des Violinbogens angestrichen wird, ganz frei von jeder Belastung oder trägt, falls man sie mit einem Glasstab anstreicht, nur das eine kleine Korkstückchen zum Zwecke des Anstreichens. Diese kleinen Korkmassen incl. einer kleinen Kittmasse bringen naturgemäss eine ganz kleine Veränderung der Schwingungszahlen der Gabeln bezw. des Stabes hervor, welche jedoch ohne Bedeutung ist und die ausserdem auch bei der Gabel, falls diese nicht zu hoch ist, durch Schwebungen ermittelt werden kann, vorausgesetzt, dass man immer noch eine zweite Gabel zur Disposition hat, die ohne Belastung zunächst mit der unbelasteten und dann mit der belasteten Gabel zusammen angeschlagen, Schwebungen liefert, aus denen man die Tonveränderung erkennen kann. So hatte ich z. B. zwei Gabeln für das $C^4 = 2048$ Schwingungen, die eine entstammte einem Apparat, der sich im Besitze von A. Appunn, dem Sohne des verstorbenen G. Appunn in Hanau befindet. Es zeigte sich nun, dass die Belastung des C^4 durch das zum Anstreichen mittelst des Glasstabes nöthige Korkstückchen eine Tonvertiefung um ca. 5 und durch das keilförmige Korkstückchen, welches die Uebertragung der Schwingungen auf den Stab be-

sorgte, eine Tonvertiefung um ca. 3 Schwingungen bewirkte. Bei dieser ganzen Belastung gab die Gabel also nicht 2048, sondern 2040 Schwingungen, welche Zahl der Schwingungen wir auch schon früher annahmen, wo die Gabel C^4 ja auch als Vergleichsgabel benutzt wurde. Bezüglich des Aufklebens der kleinen Korkmassen sei bemerkt, dass man dies nicht wohl so machen darf, dass die Gabelzinken so stark erhitzt werden, bis Siegellack auf ihnen zu schmelzen beginnt, weil durch eine solche Erhitzung die Gabel immerhin *dauernd* in ihrer Schwingungszahl ein klein wenig verändert werden kann. Man entgeht dem einfach dadurch, dass man zunächst auf die Zinkenenden ein klein wenig Schellackfirnis aufträgt, diesen trocken werden lässt und dann das Aufkitten der Korkstückchen mittelst einer ganz geringen weniger heissen Wachscolophoniummasse bewirkt, welche durch den Schellackfirnis einen viel besseren Halt auf der Gabel bekommt.

Um einen richtigen Contact zwischen der Gabel und dem Stabende *s* Fig. 1 zu erzielen, ist es nothwendig, dass der Stein *L* mit dem Stabe auch feiner gehoben und gesenkt werden kann, dass namentlich das der Figur nach rechte Ende *s* des Stabes im verticalen Sinne fein verstellt werden kann. Man erreicht dies dadurch, dass man als Unterlage *B* für den Stein *L* eine Dreifussplatte nimmt, bei der zwei Fussschrauben links und eine rechts senkrecht unter *s s*, zu liegen kommen. Eine solche Dreifussplatte erleichtert den ganzen Beobachtungsmodus sehr bedeutend.

Soll nun ein Versuch gemacht werden, so klemmt man zunächst den Stab so ein, dass etwa ein Stück von 150 mm frei schwingen kann. Streicht man die Gabel an, so könnte es der Zufall wollen, dass sofort die Transversalknotenlinien sich haarscharf senkrecht zur Länge des Stabes bildeten. Tritt dies nicht ein, bewegt sich vielmehr der Sand gar nicht, so muss entweder millimeterweise das freie Stabende nur verlängert oder nur verkürzt werden. Nehmen wir einmal das erstere an. Man kommt dann bei einer bestimmten Verlängerung zu einer solchen Länge, bei welcher z. B. acht Knoten sich zu bilden scheinen. Man verlängert nun noch um einen Bruchtheil eines Millimeters und sieht zu, ob die Knoten schärfer werden; wo nicht, so muss umgekehrt von der

vorherigen Einstellung aus die Länge um ein Bruchtheil eines Millimeters verkürzt werden. So gelangt man mit einiger Geduld zu acht haarscharfen Knoten, z. B. bei einer Länge von 168,5 mm. Das Messen dieser Länge geschieht mittelst eines Cartonstreifens, den man unterhalb so an den Stab anlegt, dass das linke Ende des ersteren genau sich an die Klemme k anlegt, und man dann mit einem scharfen Federmesser am rechten Ende des Stabes eine Grenze in den Cartonstreifen macht, an welcher hernach mit dem Messer das überschüssige Stück scharf abgeschnitten wird. Sodann wird die Länge dieses Cartonstreifens zwischen den Schenkeln eines mit einem Nonius versehenen Stangenzirkels bis auf $^1/_{10}$ mm genau abgemessen. Für eine etwaige spätere Wiederholung dieses Versuches, der dann sofort gelingt, wird der Streifen reservirt, nachdem er vorher die nöthige Aufschrift erhalten hat, z. B. „Stahlstab mit $h = 1{,}5$ mm; Gabel C^5; Länge = 168,5 mm 8 Knoten." In diesen Cartonstreifen sind demgemäss schliesslich die Resultate der Messungen verkörpert und es gewährt eine besondere Genugthuung, vor anderen Beobachtern einmal irgend einen Fall herauszugreifen und innerhalb weniger Minuten, ja Secunden, sofort die vorausbestimmte Zahl der Knoten hervorzurufen.

Wollte man jetzt anstatt 8 Knoten deren 7 haben, so verkürzt man zunächst den Stab um ein längeres Stück und dann langsamer bis eben die Klangfigur wieder tadellos erreicht ist. Man kann aber auch so verfahren, dass man die Länge für 7 Knotenlinien erst berechnet; denn es besteht ja für zwei Oberschwingungen bei demselben erregenden Tone die Gleichung:

$$\frac{(2n-1)^2}{L^2} = \frac{(2n_1-1)^2}{L_1^2} \quad \text{oder} \quad \frac{2n-1}{L} = \frac{2n_1-1}{L_1}$$

falls n und n_1 die Ordnungszahlen der beiden Obertöne bedeuten. In unserem Beispiel würde also bei 8 Knoten $n = 9$ und bei 7 Knoten $n_1 = 8$ sein und gemgemäss die Gleichung:

$$\frac{17}{168{,}5} = \frac{15}{L_1}$$

bestehen, woraus sich

$$L_1 = \frac{15}{17} . 168{,}5 = 148{,}7$$

berechnet. Stellt man diese Länge ein, so wird es jetzt vielleicht nur noch ganz kleiner Veränderungen der Länge bedürfen, um die 7 Knotenlinien haarscharf zu heben. Selbstverständlich wird schliesslich die *empirische* Länge und nicht die berechnete als die maassgebende zu betrachten sein, die vielleicht 148,5 oder 148,8 sein wird.

23. Ich wende mich nun zur Darstellung der Resultate verschiedener sorgfältiger Messungen und stelle die Beobachtungszahlen und berechneten Werthe auch mehrfach tabellarisch zusammen.

A. Stahlstab von 1,5 mm Dicke.

Die zu untersuchende Gabel $C^6 = N$; Vergleichsgabel $C^4 = N' = 2040$. Für jede Gabel wurden drei Oberschwingungen des Stabes in Betracht gezogen, die wir für die Gabel N mit a, b, c und für die Gabel N' mit a', b', c' bezeichnen werden.

Gabel	Zahl der Knoten	Oberton	Länge des freien Endes		
N	8	9	176,5	17	$= (2n - 1)$
	9	10	197,3	19	
	10	11	218,4	21	
N'	3	4	144,7	7	$= (2n' - 1)$
	4	5	186,8	9	
	5	6	229,0	11	

Falls diese Beobachtungszahlen zu Grunde gelegt werden, lassen sich für die Berechnung von N *neun* Combinationen erhalten, indem jeder Oberton von N' mit jedem Oberton von N combinirt wird. Dies führte nun zu folgenden Resultaten:

Combination		q	Δ	N	Δ'
a' mit	a	3,9643	− 0,0244	8087	− 50
	b	3,9626	− 0,0261	8084	− 53
	c	3,9507	− 0,0380	8060	− 77
b' mit	a	3,9957	+ 0,0070	8153	+ 16
	b	3,9950	+ 0,0063	8150	+ 13
	c	3,9831	− 0,0056	8125	− 12
c' mit	a	4,0208	+ 0,0321	8202	+ 65
	b	4,0192	+ 0,0305	8199	+ 62
	c	4,0072	+ 0,0185	8175	+ 38
		Mittel = 3,9887		Mittel = 8137	

Es möge die Art der Berechnung bei einer Combination z. B. b' mit c näher erläutert werden. Die in Betracht kommende Gleichung lautet:

$$\frac{N}{N'} = \left(\frac{\frac{(2n-1)}{L}}{\frac{2n'-1}{L'}} \right)^2$$

oder, wenn wir den quadratischen Doppelquotienten rechts mit q bezeichnen, schliesslich

$$N = N' \cdot q = 2040 \cdot q$$

wobei also, da N' eine Constante ist, sich ergiebt, dass alle q nahe übereinstimmen müssen. Die Rechnung wird am besten logarithmisch geführt.

Es ist für die Combination b', c:

$$\begin{aligned}
(2n-1) &= 21; \log 21 = 1{,}32222 \\
L &= 218{,}4; \log L = 2{,}33925 \\
\log\left(\frac{2n-1}{L}\right) &= 0{,}98297 - 2 \\
\\
(2n'-1) &= 9; \log 9 = 0{,}95424 \\
L' &= 186{,}8; \log 186{,}8 = 2{,}27138 \\
\log\left(\frac{2n'-1}{L'}\right) &= 0{,}68286 - 2 \\
\\
\log\left(\frac{\frac{2n-1}{L}}{\frac{2n'-1}{L'}}\right) &= 0{,}30011 \\
\\
\log q &= 0{,}60022 \quad q = 3{,}9831 \\
\log 2040 &= 3{,}30963 \\
\log N &= 3{,}90985 \quad N = 8125.
\end{aligned}$$

Für die Schlussberechnung ist der Werth von q selbst nicht nöthig, sondern blos dessen Logarithmus; q selbst wurde anstatt seines Logarithmus in der Tabelle mit seiner Abweichung Δ vom Mittelwerth aufgeführt, weil sich hieraus eine bessere Beurtheilung der Werthe von N ergiebt.

B. Messingstab von 1,5 mm Dicke.

Gabel	Zahlen der Knoten	Oberton	Länge des freien Endes		
N	8	9	146,7	17	$= (2n - 1)$
	9	10	164,5	19	
	10	11	181,6	21	
N'	3	4	120,2	7	$= (2n' - 1)$
	4	5	155,4	9	
	5	6	190,7	11	

Combination		q	Δ	N	Δ'
a' mit	a	3,9595	+ 0,0207	8077	− 42
	b	3,9334	− 0,0468	8024	− 95
	c	3,9427	− 0,0379	8043	− 76
b' mit	a	3,9853	+ 0,0053	8130	+ 11
	b	3,9590	− 0,0212	8076	− 43
	c	3,9775	− 0,0027	8114	− 5
c' mit	a	4,0360	+ 0,0559	8233	+ 114
	b	4,0094	+ 0,0292	8178	+ 59
	c	4,0190	+ 0,0388	8199	+ 80
		Mittel = 3,9802		Mittel = 8119	

24. Zunächst wollen wir sehen, von welchen Grössen die Genauigkeit der Schlusswerthe von N abhängt? Da selbstverständlich die Ordnungszahl der Obertöne feststehen muss und hierin ein Irrthum ausgeschlossen bleibt, so folgt, dass die Endresultate nur von den Grössen L und L' abhängen. Nun wollen wir einmal annehmen, wir hätten beim Stahlstab und bei der eben berechneten Combination b' mit c unser L um 0,2 mm zu gross und unser L' um 0,2 mm zu klein erhalten, L müsste dann gleich 218,2 und L' zu 187,0 angenommen werden. Berechnet man für diese Werthe das q, so erhält man dies gleich 3,9991 und $N = 8158$ anstatt 8125 d. h. um 33 Schwingungen grösser. Liessen wir bei L und L' einen um 0,5 mm verschiedenen Werth zu, so müsste $L = 217{,}9$ und $L' = 187{,}3$ genommen werden und erhielten nur dann $q = 4{,}0301$ und $N = 8222$ anstatt 8125 d. h. um 97 Schwingungen grösser. Es folgt hieraus, dass für eine möglichst genaue Messung der frei schwingenden Längen und vor allem auf eine möglichst genaue Erreichung von scharfen Knotenlinien geachtet werden muss. Die Resultate beim Stahlstab weichen weniger vom Mittelwerth ab wie die beim Messingstab, bei welchem die

Combination c' mit a sogar einen um 114 Schwingungen vom Mittel $N = 8119$ abweichenden Werth ergab, doch habe ich auch den Specialwerth für diese Combination bei der Berechnung des Mittels nicht ausgeschieden.

Bemerkenswerth ist, dass bei unseren neun Combinationen sowohl beim Stahlstab wie beim Messingstab die Abweichungen der mittelsten drei Combinationen am *kleinsten* sind, die Abweichungen der ersten drei Combinationen *unter* und die der letzten drei Combinationen *über* dem Mittel liegen. Ich wage noch nicht einen Grund für diese Thatsache anzugeben.

Die Berechnung unserer Schlusswerthe für N kann aber wesentlich vereinfacht werden, wenn man folgende Ueberlegungen eintreteten lässt. Für jede der Gabeln bleibt der erregende Ton bei den verschiedenen Oberschwingungen derselbe. Es gelten daher für die Oberschwingungen durch die Gabel N erregt, die Gleichungen:

$$\frac{N}{\overline{N}} = \frac{\frac{(2n_1 - 1)^2}{L^2}}{\frac{(2n_2 - 1)^2}{L_2^2}} \text{ d. h. } \frac{2n_1 - 1}{L_1} = \frac{2n_2 - 1}{L_2} = \frac{2n_3 - 1}{L_3} = \text{Const.}$$

und für die Oberschwingungen durch N' erregt, die Gleichungen:

$$\frac{N'}{\overline{N'}} = \frac{2n_1' - 1}{L_1'} = \frac{2n_2' - 1}{L_2'} = \frac{2n_3' - 1}{L_3'} = \text{Const.}$$

Wenn man nun die Logarithmen dieser Quotienten berechnet hat, so kann man sich erlauben, direct das Mittel aus diesen Logarithmen zu nehmen. Zieht man dann diese mittleren Logarithmen von einander ab und multiplicirt diesen Differenzlogarithmus mit zwei, so hat man den mittleren Logarithmus von q. Die folgenden Zahlen werden diesen Rechnungsmodus noch klarer stellen.

A. Stahlstab.

$\log\left(\frac{2n-1}{L}\right)$	$\log\left(\frac{2n'-1}{L'}\right)$
a) 0,98371 − 2	a') 0,68463 − 2
b) 0,98362 − 2	b') 0,68286 − 2
c) 0,98297 − 2	c') 0,68155
Mittel 0,98343 − 2	0,68301 − 2
0,68301 − 2	
0,30042	
$\log q$ = 0,60084	
$\log N'$ = 3,30963	
$\log N$ = 3,91047	N = 8137

B. Messingstab.

	$\log\left(\frac{2n-1}{L}\right)$	$\log\left(\frac{2n'-1}{L}\right)$
	0,06402 − 1	0,76520 − 2
	0,06258 − 1	0,76379 − 2
	0,06310 − 1	0,76104 − 2
Mittel	0,06323 − 1	0,76334 − 2
	0,76334 − 2	
	0,29989	
$\log q$ =	0,59978	
$\log N'$ =	3,30963	
$\log N$ =	3,90941	$N = 8117$

Man begreift, dass diese Berechnung eine wesentliche Abkürzung darbietet, doch geht hiermit die Kenntniss von den Abweichungen der einzelnen Werthe der N vom Gesammtmittel verloren.

25. Es muss nun aber bezüglich der Benutzung von Stäben mit ihren Transversalobertönen noch ein anderer Punkt erledigt werden. Die Formel für die Schwingungszahl eines einseitig freischwingenden Stabes

$$N = \frac{\varepsilon^2 \pi h}{4\sqrt{3}L^2}\sqrt{\frac{E.g}{s}}$$

welche unserer Methode zu Grunde liegt, liefert bei höheren Obertönen mit ihrer rechten Seite nicht ganz genau[1]) die Schwingszahl vielmehr ist diese, wenn N^* die verbesserte Schwingungszahl bedeutet, gleich

$$N^* = N\left[1 - \left(m + \frac{m^2}{2}\right)\frac{b^2}{L^2}\right] = N.K,$$

indem wir den ganzen Klammerausdruck rechts mit K bezeichnen.

Es bedeutet nun ferner in dieser Gleichung m eine Grösse, welche von der Ordnungszahl des Obertones sowie von der Art der Befestigung des Stabes abhängt und für unseren Fall, wobei der Stab einseitig frei schwingend ist, vom vierten Oberton an gleich

$$m = \tfrac{1}{4}(2n - 1)\pi$$

gesetzt werden kann. Ferner bedeutet die Grösse b den sogenannten Gyrationsradius, und ist in unserem Falle

$$b^2 = \frac{h^2}{12},$$

1) Vgl. Violle, Lehrb. d. Physik, deutsche Ausg. II. Thl. 1. Bd. p. 205, sowie Lord Rayleigh, Theorie des Schalles deutsch. Ausg. von Neesen 1. Bd. p. 300.

wenn h die Dicke des Stabes bedeutet. Die Berechnung des Correctionsfactors K geschieht wiederum am besten logarithmisch und gibt man ihm hierfür am besten die Form

$$K = 1 - \left(1 + \frac{m}{2}\right) m \cdot \frac{b^2}{L^2} = \left(1 - k_m \frac{b^2}{L^2}\right),$$

wobei wir $(1 + (m/2))\, m$ mit k_m beezeichnet haben. Zur Erleichterung solcher Rechnungen theile ich hier die Werthe von m, $(1 + (m/2))$ nebst den entsprechenden Logarithmen für die ersten zwölf Obertöne mit.

Oberton	m	$\log m$	$\left(1 + \frac{m}{2}\right)$	$\log\left(1 + \frac{m}{2}\right)$	$\log k_m$
1	1,8751	0,273024	1,9376	0,287264	0,560288
2	4,6947	0,671608	3,3474	0,524708	1,196316
3	7,8548	0,895096	4,9274	0,692618	1,587714
4	10,9955	1,041215	6,4978	0,812766	1,853981
5	14,1372	1,150363	8,0686	0,906798	2,057161
6	17,2788	1,237513	9,6394	0,984050	2,221563
7	20,4204	1,310063	11,2102	1,049614	2,359677
8	23,5619	1,372211	12,7810	1,106565	2,478776
9	26,7035	1,426569	14,3518	1,156905	2,583474
10	29,8452	1,474874	15,9226	1,202014	2,676888
11	32,9867	1,518339	17,4934	1,242874	2,761213
12	36,1283	1,557848	19,0642	1,280219	2,838067

Da unsere beiden Stäbe eine Dicke gleich 1,5 mm hatten, so ist $b^2 = (1{,}5^2/12)$ und dessen log $= 0{,}273001 - 1$. Da wir ferner für die Gabel N' nur den 4., 5. und 6. für die Gabel N nur den 9., 10. und 11. Oberton zu berücksichtigen haben, so brauchen wir auch nur für diese sechs Obertöne den an k stehenden Factor b^2/L^a zu berechnen. Es ergiebt sich hierbei für

A. den Stahlstab.

Für den Oberton a der $\log \frac{b^2}{L^2} = 0{,}77952 - 6$

b „ „ „ $= 0{,}68274 - 6$
c „ „ „ $= 0{,}59450 - 6$
a' „ „ „ $= 0{,}95206 - 6$
b' „ „ „ $= 0{,}73024 - 6$
c' „ „ „ $= 0{,}55332 - 6$

Diese Logarithmen zu den zugehörigen $\log k_m$ addirt, liefern die $\log . k_m (b^2/L^a)$ für den Oberton

$a = 0{,}36299 - 3$ und Num. $= 0{,}00231$, somit $\left(1 - k_m \frac{b^2}{L^2}\right) = 0{,}99769$

$b = 0{,}35963 - 3$ „ „ $= 0{,}00228$, „ „ $= 0{,}99772$
$c = 0{,}35571 - 3$ „ „ $= 0{,}00227$, „ „ $= 0{,}99773$
$a' = 0{,}80604 - 4$ „ „ $= 0{,}00064$, „ „ $= 0{,}99936$
$b' = 0{,}78740 - 4$ „ „ $= 0{,}00061$, „ „ $= 0{,}99939$
$c' = 0{,}77478 - 4$ „ „ $= 0{,}00060$, „ „ $= 0{,}99940$

Die Logarithmen der letzten Zahlenreihe sind aber nun die $\log K$ und zwar für den Oberton

$a = 0{,}99899 - 1$; $b = 0{,}99901 - 1$; $c = 0{,}99901 - 1$;
$a' = 0{,}99972 - 1$; $b' = 0{,}99974 - 1$; $c' = 0{,}99974 - 1$;

Erinnern wir uns nun daran, dass wir von der Gleichung

$$\frac{N}{N'} = \frac{\left(\frac{2n-1}{L}\right)^2}{\left(\frac{2n'-1}{L'}\right)^2}$$

ausgingen und der Doppelquotient rechts in ihr schliesslich bei unseren Rechnungen mit q bezeichnet wurde, so muss jetzt sowohl der Zähler wie der Nenner einen Correctionsfactor erhalten: ersterer ein K und letzterer ein K'. Wir haben somit, um das *verbesserte* q zu erhalten, z. B. für die oben berechnete Combination b' mit c anstatt q ein $q \cdot K_c / K'_{b'}$ zu setzen und ist das verbesserte N nach der Gleichung

$$N' \cdot q \cdot \frac{K_c}{K'_{b'}}$$

zu berechnen. Die Berechnung ergiebt:

Früherer $\log q$	$= 0{,}60022$
$\log K_c$	$= 0{,}99901 - 1$
	$0{,}59923$
$\log K'_{b'}$	$= 0{,}99974 - 1$
Verbesserter $\log q$	$= 0{,}59949$
$\log N'$	$= 3{,}30963$
Verbesserter $\log N$	$= 3{,}90912$ Verb. $N = 8112$.

Nach dem Muster dieser Rechnung berechneten sich nun die verbesserten neun Werthe von N wie folgt:

		N	Δ'
a' mit	a	8074	− 51
	b	8071	− 54
	c	8045	− 80
b' mit	a	8139	+ 14
	b	8136	+ 11
	c	8112	− 13
c' mit	a	8187	+ 62
	b	8185	+ 60
	c	8180	+ 55
	Mittel	8125	

Vergleichen wir diese Resultate mit denen auf p. 249, so kann man wohl zu der Ueberzeugung gelangen, dass es unterlassen werden kann, wenigstens bis zu den Ordnungen der Oberschwingungen hin, die wir hier berücksichtigt haben, von einer Correctionsrechnung bei der Formel für N, wie sie angenommen wird, Gebrauch zu machen. Es wird demgemäss die gewöhnliche Formel für N bis zum 12. Oberton hin ohne weiteres als hinreichend genau angenommen werden müssen. Wie die Correctionsfactoren K und K' bei *dickeren* Stäben ausfallen, kann leicht aus dem vorausgehenden ermittelt werden.

26. Ich komme nunmehr zu einer Sache, deren Verfolgung ich mir schon lange angelegen sein liess und worüber ich nunmehr, nachdem ich gelernt habe nach verschiedenen Methoden die Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne mit einer erwünschten Sicherheit und zwar *ohne Beihilfe des Ohres* zu machen, vollkommene Klarheit erhalten habe. Es handelt sich hierbei um die Zweifel, welche man z. B. den bekannten Appunn'schen Apparaten mit hohen Stimmgabeln gegenüber haben kann. Es ist bekannt, dass der verstorbene ausgezeichnete Musiker und Akustiker G. Appunn über ein Gehör verfügte, wie es wohl selten angetroffen wird. Dennoch habe ich mir stets sagen müssen, dass bei seinen Angaben der Schwingungszahlen so hoher Töne, wie er sie bei seinem Apparat für die obere Tongrenze angab, wohl kaum, insbesondere über das C^7 hinaus, eine Sicherheit herrschen könne, ja, dass hierbei vielleicht sehr bedeutende Irrthümer untergelaufen sein möchten. Meine Untersuchungen haben nun das letztere vollkommen bestätigt und halte ich mich für verpflichtet, hier Illusionen und Phantasien zu zerstören, welche in solchen Apparaten verkörpert sein können. Dass hiermit auch mancherlei andere Resultate, die unter Benutzung solcher Apparate in irgend einer Absicht gewonnen wurden, hinfällig werden können, leuchtet ein.

Im Folgenden werden nun Resultate über die Tonhöhenbestimmungen von dreierlei Gabeln mitgetheilt werden und möchte ich, um Weitläufigkeiten zu vermeiden, in Betreff dieser Gabeln einige Vorbemerkungen machen. Zunächst benutzte ich bei meiner ganzen Untersuchung diejenigen Gabeln, welche dem, s. Z. von Appunn sen. dem hiesigen physikalischen In-

stitute gelieferten und im vorausgehenden wiederholt bezeichneten „Stimmgabelapparat zur Bestimmung der oberen Hörgrenze" angehören. Diese Gabeln wurden von Appunn sen. an ihrem Stiele mit römischen Ziffern versehen und entsprach z. B. Nr. I dem viergestrichenen C, Nr. XV. dem sechsgestrichenen C. Ferner standen mir durch die Güte von Hrn. A. Appunn jun. auch Gabeln zur Disposition, welche dem ebenfalls noch von seinem Vater Appunn sen. angefertigten „Originalapparat" entnommen waren. Drittens hatte mir in jüngster Zeit Hr. Dr. Rud. König in Paris eine Anzahl Gabeln geliefert. Zum Unterschiede dieser drei Reihen von Gabeln werde ich nun im folgenden die Gabeln des Marburger Apparats, z. B. die C-Gabeln mit C bezeichnen, ohne unten an diesen C eine weitere Signirung zu machen; die Gabeln des Appunn'schen Originalapparates aber werden als Index am C unten ein o und die König'schen Gabeln unten am C ein $*$ erhalten.

Die nähere Bezeichnung der C in den verschiedenen Octaven werde ich, wie es auch Appunn bei seinem Originalapparat that, oben durch eine Ziffer geben und wird demgemäss z. B. C^4 des Marburger *viergestrichenen* C, C_o^4 das viergestrichene C des Appunn'schen Originalapparates und C_*^4 das viergestrichene C König's bedeuten, wofür Letzterer auch die Bezeichnung Ut_6 zu gebrauchen pflegt.

Ferner sei bemerkt, dass König gern nach sogenannten „Vibrations simples" (v. s.), d. h. nach „halben" Schwingungen im Gegensatze zu den Angaben Appunn's nach Vibrations doubles (v. d.), d. h. „ganzen" Schwingungen rechnet. Hiernach müsste nun die Zahl der Schwingungen folgende sein:

nach Appunn:	nach König:
$C^4 = C_o^4 =$ 2048 v. d.	$Ut_6 = C_*^4 =$ 4096 v. s.
$C^5 = C_o^5 =$ 4096 „	$Ut_7 = C_*^5 =$ 8192 „
$C^6 = C_o^6 =$ 8192 „	$Ut_8 = C_*^6 =$ 16384 „
$C^7 = C_o^7 =$ 16384 „	$Ut_9 = C_*^7 =$ 32768 „
$C^8 = C_o^8 =$ 32768 „	$Ut_{10} = C_*^8 =$ 65536 „

C^4 trägt also am Stiel die Nr. I, C^6 die Nr. XV und C^7 die Nr. XXII. Die beiden ersteren sind die Gabeln, die im vorausgehenden insbesondere bei der vibrographischen Methode wiederholt vorkamen.

27. Es war mir nun sehr interessant aus dem rühmlichst bekannten „Catalogue des appareils d'Acoustique" 1889, p. 23,

zu ersehen, was König über die hier in Betracht kommenden hohen Töne von Stimmgabeln sagt. Er führt unter Nr. 50 des betreffenden Catalogs eine Serie von 18 Stimmgabeln auf und zwar vom $Ut_7 = 8192$ v. s. bis zum $Fa_9 = 43606$ v. s., also die Reihe, welche nach Appunn vom $C^5 = 4096$ v. d. bis zum $F^7 = 21845{,}3$ v. d. reicht. König bemerkt in seiner Erläuterung zu dieser Nummer des Catalogs: „Déjà avec les trois derniers diapasons, au-dessus de Ut_9 (also Re_9, Mi_9 und Fa_9) la production de ces sons (nämlich „Stosstöne" oder „Differenztöne") et leur observation deviennent assez difficiles, aussi ai-je préféré arrêter cette série au Fa_9, pour qu'on ne puisse me reprocher d'entrer *dans le domaine de la fantaisie.* Auch nach ihm muss also schon das, was über

$$Ut_9 = C^7 = 32768 \text{ v. s.} = 16384 \text{ v. d.}$$

hinausgeht, als für das Ohr unbestimmbar angesehen werden. Um so mehr aber muss es Bedenken erregen, wenn Appunn über F^7 mit 21845 v. d. noch um eine ganze Octave hinausgeht und an diese Töne die Schwingungszahlen anschreibt als handle es sich um Töne, die mit Leichtigkeit und Sicherheit von ihm ihren Schwingungszahlen nach bestimmt werden könnten. Ich werde diese meine Auffassung nunmehr rechtfertigen, wobei sich herausstellen wird, dass sogar das C_0^6 des Originalapparates von Appunn um ca. 1300 Schwingungen zu tief angegeben wurde! Also selbst noch eine ganze Octave tiefer wie C^7 war Appunn ausser Stande, das C_0^6 richtig zu beurtheilen.

Man beachte nun folgendes. Die Gabel Nr. XV des *Marburger* Apparates, also das C^6, ist die Gabel, welche in dieser meiner Untersuchung sowohl bei der vibrographischen, wie bei der zuletzt beschriebenen Methode, die als eine *Resonanzmethode* bezeichnet werden kann, namentlich mit der Vergleichsgabel $C^4 = 2048$ (bezw. 2040) Schwingungen zusammen in Betracht kam. Es stellte sich hierbei unzweifelhaft heraus, dass das *Marburger* C^6 nahe zu richtig. Denn es wurden nach der ersteren Methode 8162 nach der letzteren 8136 Schwingungen constatirt. Als ich nun C_0^6 und C^6 bei der Resonanzmethode hintereinander prüfte, zeigten sich bei C_0^6 8 Knoten bei einer frei schwingenden Länge des 1,5 mm dicken Stahlstabes gleich 193,0 mm, während C^6 diese 8 Knoten

gab bei einer Länge von 176,5 mm. Die Töne C_0^6 unr C^6 mussten sich demnach $(176{,}5/193{,}0)^2$ verhalten, d. h. es musste $C_0^6 = C^6 . (176{,}5/193{,}0)^2$ sein.

Nehmen wir nun C^6 einmal mit 8162 Schwingungen an, so berechnet sich C_0^6 gleich 6826 Schwingungen, d. h. um 1336 Schwingungen geringer, wie es sein müsste. Ich war in der That ganz überrascht, einem solchen Fehler selbst bei dem C_0^6 zu begegnen und suchte nach, ob vielleicht irgend ein Versehen bei meinem Experiment sich eingestellt hätte. Es fand sich dies indessen nicht, und nun wurde für beide Gabeln zum Ueberfluss noch die vibrographische Methode angewandt. Es zeigte sich hierbei, dass 112,78 Wellen von C_0^6 auf 134,57 vom C^6 gingen. Es verhielten sich dementsprechend die Töne C_0^6/C^6 wie 112,78/134,57, d. h. es war $C_0^6 = C^6 . 112{,}78/134{,}57$, wonach sich C_0^6 gleich 6869 berechnet. Das C_0^6 war also dem C^6 gegenüber nahezu wie 5 : 6 anzunehmen und müsste doch unisono damit sein.

Von weiterem Interesse war die Prüfung des C_0^7. Die Resonanzmethode ergab:

A) beim *Stahlstab* von 1,5 mm Dicke 8 Knoten bei einem $L = 172{,}0$ mm und 9 Knoten bei $L = 192{,}5$ mm. Mithin war n einmal gleich 9, $(2n - 1) = 17$, das andermal $n = 10$ und $(2n - 1) = 19$. Ich führe die Berechnung nun absichtlich hier vor:

log 17	= 1,23045	log 19	= 1,27872
log 172,0	= 2,23553	log 192,5	= 2,28443
$\frac{\log(2n-1)}{L}$	= 0,99492 − 2	$\frac{\log(2n-1)}{L}$	= 0,99429 − 2
	0,99429 − 2		
Mittel	0,99461 − 2		

Der dem letzten mittleren $\log(2n - 1)/L$ für die Vergleichsgabel $C^4 = 2040$ entsprechende mittlere $\log(2n' - 1)/L'$ steht oben auf p. 250 als 0,68301—2. Dieser vom mittleren $\log(2n - 1)/L$ abgezogen liefert:

0,99461 − 2	mithin log q	= 0,62220
0,68301 − 2	log C^4	= 3,30963
0,31160	log C_0^7	= 3,93183 C_0^7 = 8547

B) Beim *Messingstab* von 1,5 mm Dicke, 9 Knoten bei $L = 160{,}0$ mm ist $n = 10$ und $(2n - 1) = 19$. Mithin

$$\begin{array}{l} \log 19 = 1{,}27875 \\ \log 160{,}0 = 2{,}20412 \\ \hline 0{,}07463 - 1 \end{array}$$

Für denselben Oberton bei der Vergleichsgabel C^6 ist nach p. 251, wobei wir $C^6 = 8117$ Schwingungen fanden $\log(2n-1)/L = 0{,}06258 - 1$. Mithin

$$\begin{array}{l} 0{,}07463 - 1 \\ 0{,}06258 - 1 \\ \hline 0{,}01205 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{mithin } \log q = 0{,}02410 \\ \log 8117 = 3{,}90941 \\ \hline \log C_0^7 = 3{,}93351 \end{array} \qquad C_0^7 = 8580$$

Im Mittel also $N = 8563$.

Durch dieses Resultat wird man erst recht überrascht. Denn es zeigt sich, dass C_0^7 nahezu um eine ganze Octave zu tief angegeben ist, indem ja C_0^7 nach Appunn mit 16384 Schwingungen signirt wurde. Auch hier wurde die vibrographische Methode zur Controle angewendet. Sie ergab auf einer Strecke des Glasstreifens gleich 4 mm, wenn C_0^7 mit C^6 zugleich schrieb für C^6 eine Anzahl 74,0 Wellen, für C_0^7 eine Anzahl 78,2 Wellen und ebenso auf einer anderen Strecke von 10 mm, bei C^6 eine Anzahl 152,71, bei C_0^7 eine Anzahl 160,50 Wellen. Die Berechnung ergiebt:

$$\begin{array}{rl} \log 78{,}2 = 1{,}89209 & \log 160{,}50 = 2{,}20548 \\ \log 74{,}0 = 1{,}86923 & \log 152{,}71 = 2{,}18384 \\ \log q = 0{,}02286 & \log q = \overline{0{,}02164} \\ \quad\; 0{,}02164 & \\ \text{Mittlerer } \log q = \overline{0{,}02225} & \\ \log 8117 = 3{,}90941 & \\ \log N = 3{,}93166 & C_0^7 = 8544 \end{array}$$

Nach diesem Resultat war es mir weiter interessant das Marburger C^7 zu prüfen, welches als Gabel Nr. XXII von Appunn sen. eingestellt war. Es ergab sich beim *Messingstab* für

$$\begin{array}{lll} n = 10 & \text{eine Länge gleich} & 136{,}9 \\ n = 12 & \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} & 165{,}7 \\ n = 14 & \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} & 194{,}2 \end{array}$$

$$\begin{array}{lrrr} \text{Mithin } \log(2n-1) = & 1{,}27875 & 1{,}36173 & 1{,}43136 \\ \log L = & 2{,}13640 & 2{,}21932 & 2{,}28825 \\ & \overline{0{,}14235 - 1} & \overline{0{,}14241 - 1} & \overline{0{,}14311 - 1} \end{array}$$

$$\text{Mittlerer } \log\left(\frac{2n-1}{L}\right) = 0{,}14293 - 1$$

Nehmen wir nach p. 251 den mittleren $\log(2n-1)/L$ für die Vergleichsgabel Nr. XV gleich 0,06323—1 an, so wird:

0,14293 − 1	log q = 0,15940	
0,06323 − 1	log 8117 = 3,90941	
0,07970	log C^7 = 4,06881	C^7 = 11717

Diese Gabel müsste aber liefern 16384 und lieferte 4667 Schwingungen zu wenig!

Nach diesen Ergebnissen muss ich die Abstimmung der Gabeln bei den beiden Appunn'schen Apparaten und zwar schon vom C^6 an als vollkommen unzuverlässig erklären und *ist der Grund hierfür in der Unfähigkeit des Ohres gelegen*, das selbst bei Appunn, dem man doch wohl zurechnen muss, dass er sich bei der Abstimmung alle erdenkliche Mühe gab, ausser Stande war, das richtige zu erkennen.

28. Ich wende mich nun noch zu den König'schen Gabeln, von denen ich folgende erhalten hatte:

$Ut_2 = C_*^0 =$	128 v. d.	Auch mit Resonanzkästen versehen.
$Ut_3 = C_*^1 =$	256 „	
$Ut_4 = C_*^2 =$	512 „	
$Ut_5 = C_*^3 =$	1024 „	
$Ut_6 = C_*^4 =$	2048 „	
$Ut_7 = C_*^5 =$	4096 „	
$Ut_8 = C_*^6 =$	8192 „	
$Ut_9 = C_*^7 =$	16384 „	

Die Prüfung der Gabeln zunächst unter sich ergab, dass, wenn C_*^0 und C_*^1, C_*^1 und C_*^2, C_*^2 und C_*^3; C_*^3 und C_*^4 zusammengeschlagen wurden, keine Schwebungen wahrgenommen wurden, sodass diese Octaven als völlig rein zu betrachten sind. Die Gegenprobe mit kleinen Uebergewichten an den oberen Zinkenenden ergaben folgende Resultate.

C_*^0 belastet mit 2.2 Gramm, also zwei Gramm oben auf der Stirnfläche je eines Zinkens mit ein ganz klein wenig Wachskitt aufgeklebt, in Verbindung mit der unbelasteten Gabel C_*^1 lieferte in der Secunde 1,4 Schwebungen. C_*^0 ohne Belastung mit C_*^1 belastet mit 2.1 Gramm gab 3,2 Schwebungen; C_*^1 belastet mit 2.1 Gramm und C_*^2 frei ergab 7,4 Schwebungen; C_*^1 frei und C_*^2 belastet mit $2.^1/_2$ Gramm ergab 7,3 Schwebungen; C_*^2 belastet mit $2.^1/_4$ Gramm und C_*^3 frei ergab 7,6 Schwebungen; C_*^2 frei und C_*^3 belastet mit $2.^1/_8$ Gramm ergab 4,3 Schwebungen.

Bei weiteren Belastungen der höheren Gabeln war es mir nicht möglich, noch Schwebungen der betreffenden *Octaven*-Intervalle wahrzunehmen. Anders wird dies, falls man zwei Gabeln nahezu im *Einklang* zusammen hört. Dies kam in

Betracht, als die König'schen Gabeln mit denen der Appunn-schen Apparate verglichen wurden, wobei sich herausstellte, dass auch hier wesentliche Differenzen stattfinden. Ich hielt es im Interesse der Sache, dass auch diese Abweichungen festgestellt wurden.

Die Gabeln C^4 und C_0^4 waren sehr nahe unisono; dagegen zeigte sich C_*^4 wesentlich höher und lieferte mit jeder Gabel C_0^4 und C^4 Appunn's so zahlreiche Stösse, dass diese direct nicht festzustellen waren. Liesse sich nun eine der Gabeln C^4 oder C_0^4 *höher* machen, so könnte diese höhere Gabel als Zwischengabel zwischen C_0^4 und C_*^4 benutzt werden, wobei es sich möglicherweise erreichen liess, dass zunächst die Schwebungen a zwischen C_0^4 und C^4 und sodann die Schwebungen b zwischen C_0^4 und C_*^4 gezählt werden könnten, wonach dann $(a + b)$ als der Unterschied von C_0 und C_*^4 erhalten würde. Dies Höhermachen geht aber nicht und musste nun meine Resonanzmethode zur Anwendung kommen, wobei selbstverständlich die Resultate, welche schon bezüglich der C und C_0 im vorausgehenden vorliegen, benutzt werden.

Ich gehe von der Gabel C_*^4 aus und nehme an, dass diese als Normalgabel, von König geliefert, auch wirklich 2048 v. d. macht. Die Resonanzmethode ergab für diese Gabel beim Stahlstab 5 Knoten auf einer Länge von 227,6 mm, während für dieselbe Anzahl Knoten bei der Gabel C^4 eine Länge gleich 229,0 mm erhalten wurden. Es war demgemäss

$$C^4 = C_*^4 . \frac{227{,}6^2}{229{,}0^2} = 2023 ,$$

d. h. das Appunn'sche C^4 wich vom Normal C_*^4 um -25 Schwingungen ab.

Das C_*^5 lieferte 5 Knoten bei einer Länge von 160,5 mm, mithin war, wenn wir als Vergleichsgabel C_*^4 annehmen

$$C_*^5 = C_*^4 \frac{227{,}6^2}{160{,}5^2} = 4118 ,$$

also nach diesem Versuche um $+22$ Schw. mehr als die Angabe König's mit 4096. Als nun C^5 eingestellt wurde, musste die Länge des frei schwingenden Stabes auf 161,8 mm gebracht werden. Es ist mithin hiernach

$$C^5 = C_*^5 . \frac{160{,}5^2}{161{,}8^2} = 4052 ,$$

welches von unserem Werthe 4118 um -66 Schwingungen abweicht, d. h. auch das Appunn'sche C^5 ist merklich tiefer als das Normal C_*^5 König's, was sich auch durch *zahlreiche* Schwebungen, die nicht mehr gezählt werden konnten, zu erkennen gab.

Das C_*^6 lieferte 10 Knoten beim Stahlstab und einer Länge von 216,9 mm. Mithin war, wenn wir C_*^4 mit 2048 Schwingungen, mit 5 Knoten und einer Länge von 227,6 mm zu Grunde legen:

$$C_*^6 = C_*^4 \cdot \frac{21^2}{11^2} \cdot \frac{227{,}6^2}{216{,}9^2} = 8219\,,$$

welcher Werth um $+27$ Schwingungen von dem von König angegebenen Werthe 8192 abweicht. Das C^6 lieferte 10 Knoten bei einer Länge von 229,0 mm; folglich verhält sich

$$\frac{C^6}{C_*^6} = \frac{227{,}6^2}{229{,}0}\,,$$

wonach sich Appunn's C^6 gleich 8123, d. h. um $= 96$ Schwingungen vom Normal C_*^6 verschieden ergiebt.

Von ganz besonderem Interesse war es nun die Schwingungszahl des C_*^7 nach meiner Methode zu erhalten. Es wurden für drei Längen des Stahlstabes die Anzahl der Knoten bestimmt und ergab sich

Knoten	n	$(2n-1)$	L
10	11	21	153,4
12	13	25	182,3
14	15	29	211,0

Hiernach berechnet sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0{,}13\,755 - 1\,.$$

Als Vergleichsgabel wurde C_*^4 genommen und ergab sich

Knoten	n	$(2n-1)$	L
3	4	7	144,3
4	5	9	186,2
5	6	11	227,2

woraus sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0{,}68\,477 - 2$$

berechnet. Ziehen wir diesen log von dem für C_*^7 ab so erhalten wir 0,45 278, welcher log mit 2 multiplicirt, gleich

$$\log . q = 0{,}90\,556$$

wird, wonach sich

$$C_*^7 = C_*^4 . q = 16\,480$$

berechnet, welcher Werth von der König'schen Angabe 16 383 um + 96 Schwingungen abweicht. Dies Resultat muss aber zweifellos für beide Theile als ein sehr befriedigendes betrachtet werden. Denn 96 Schwingungen würden für die nächst tiefere Octave des C_*^6 der Zahl 48 für C_*^5 der Zahl 24 und für C_*^4 der Zahl 12, d. h. 0,58 Proc., entsprechen.

Somit ist auch durch diese meine Resonanzmethode ein neues Mittel geschaffen, um die hohen Schwingungszahlen von Stimmgabeln und ebenso einer Menge anderer schwingender Körper *und zwar ohne jede Beihülfe des Ohrs*, sowohl mit verhältnissmässiger Leichtigkeit als auch mit befriedigender Sicherheit zu bestimmer..

Marburg, im Februar 1894.

3. *Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen; von C. Dieterici.*

1. Die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung einer wässerigen Lösung und ihrem osmotischen Druck gegen reines Wasser, ist zum Gegenstaud einer Discussion zwischen Hrn. Arrhenius und mir geworden. Hr. Arrhenius hatte[1]) beweisen zu können geglaubt, dass bei wässerigen Lösungen die Proportionalität mit 1 Proc. Genauigkeit bis zu Concentrationen bestehe, welche 15° C. Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Diesem Schlusse habe ich widersprochen[2]) und berechnet, dass die Proportionalität mit der angegebenen Genauigkeit nur zulässig ist, bis zu Lösungen, deren Gefrierpunktsdepression nur etwa 0,5° C. beträgt. In einer neueren Erwiderung[3]) kommt Hr. Arrhenius zu dem Schluss, dass die empirischen Daten, welche meiner Berechnung zu Grunde liegen, so grosse Unsicherheit in sich bergen, dass durch sie die Differenz in den Resultaten beider Berechnungsarten, die im Uebrigen beide theoretisch einwurfsfrei sind, hervorgebracht ist; er discutirt die möglichen Fehler, welche bei seiner Berechnung in Betracht kommen können und hält den obigen Satz bis zu $-10°$ C. aufrecht.

In mehreren Punkten seiner Erwiderung muss ich Hrn. Arrhenius Recht geben, in der Hauptsache jedoch nicht. Zunächst hat Hr. Arrhenius Recht, wenn er betont, dass der in Rede stehende Satz von der grössten Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen ist, zweitens auch darin, dass in der That die Beobachtungen von W. Fischer[4]) über die Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Eis bei Temperaturen unter 0°, auf welche sich meine Berechnung stützte, wesentliche Ungenauigkeiten zu enthalten scheinen, so dass

1) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** p. 90—92. 1892.
2) Dieterici, Wied. Ann. **50.** p. 74—76. 1893.
3) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. **51.** p. 493—499. 1894.
4) W. Fischer, Wied. Ann. **28.** p. 400—433. 1886.

die aus jener Berechnung gezogenen Schlüsse nicht zutreffen. Die neueren Beobachtungen von Juhlin[1]), auf welche Hr. Arrhenius unsere Aufmerksamkeit lenkt, sind wohl genauer.

Die Hauptsache jedoch, die Behauptung von Hrn. Arrhenius, dass zwischen den Gefrierpunktsdepressionen und dem osmotischen Druck Proportionalität bestehe bis zu Temperaturen von -10^0 C. kann weder allgemein noch auch im Allgemeinen bei wässerigen Lösungen aufrecht gehalten werden; sie trifft nur zu für solche wässerige Lösungen, welche keine Verdünnungswärme zeigen. Im Folgenden werde ich wesentlich strenger, als es bisher geschehen ist, die Beziehung ableiten, welche nothwendig zwischen den beiden in Rede stehenden Grössen bestehen muss. Dieselbe ist ganz allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration gültig. Für einige wässerige Lösungen, für welche die nöthigen experimentellen Daten bekannt sind, ist dann eine Berechnung ausgeführt, welche zeigt, dass man mit Hülfe dieser neuen Gleichung die osmotische Arbeit aus der Gefrierpunktsdepression berechnen kann, selbst wenn diese 50^0 C. beträgt.

2. Es werde der von van't Hoff angegebene Kreisprocess ausgeführt, jedoch ohne jede beschränkende Annahme:

Man denke sich Mg einer Lösung beliebiger Concentration bei der Temperatur ϑ', der Gefriertemperatur der Lösung, c_l sei ihre specifische Wärme. Man lasse die Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei ϑ' durch Entziehung der Wärme q' ausfrieren; bei dieser Operation wird keinerlei äussere Arbeit auch keine osmotische geleistet, denn Eis und Lösung haben bei ϑ' gleiche Dampfspannung. Das gebildete Eis (specifische Wärme c_e) und die restirenden $(M-1)$gr Lösung von der specifischen Wärme $(c_l + d c_l)$ erwärme man getrennt von einander auf ϑ_0, die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels durch Zufuhr der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} \left((M-1)(c_l + d c_l) + c_e\right) d\vartheta .$$

Bei ϑ_0 lasse man durch Zufuhr der Schmelzwärme S_0, des reinen Lösungsmittels, das Eis schmelzen und lasse darauf

1) Juhlin, Bihang d. Stockh. Ac. 17. Afd. 1 Nr. 1. 1891.

das gebildete Wasser in die Lösung hineindiffundiren. Damit dieser Diffusionsvorgang reversibel sei, muss man sich vorher die Lösung in einer Zelle mit halbdurchlässiger Membran unter den osmotischen Druck gebracht denken; das zutretende Wasser leistet dann Arbeit gegen diesen und um die Temperatur des Systems constant zu erhalten ist demgemäss nicht nur zuzuführen die Verdünnungswärme v_0 [1]), welche man gewöhnlich beobachtet, wenn man die Gewichtseinheit Wasser zur Lösung einfach zugiesst, sondern diese vermehrt um die der osmotischen Arbeit Π_0 äquivalente Wärme also

$$v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0 .$$

Die gesammte Lösung kühle man wieder auf ϑ' ab durch Entziehung der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} M \cdot c_l \, d\vartheta .$$

Der Kreisprocess ist reversibel; bei seiner Ausführung muss man, streng genommen, sich die Flüssigkeiten stets unter dem Druck der Dampfspannungen denken; man begeht jedoch keinen merklichen Fehler, wenn man statt dessen den Atmosphärendruck setzt. Sieht man die in Betracht kommenden specifischen Wärmen als von der Temperatur unabhängig an, so gibt der zweite Hauptsatz der mechnischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$(1) \quad -\frac{q'}{\vartheta'} - [c_l - (M-1)\, d\, c_l - c_e] \, ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} + \frac{S_0 + v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0}{\vartheta_0} = 0 .$$

Aus dieser Gleichung erhält man mit van't Hoff und Ostwald [2]) die van't Hoff'sche Gleichung, indem man erstens das zweite Glied gleich 0 setzt, zweitens $q' = S_0 + v_0 = S_0$ setzt, also sagt: bei dem ganzen Kreisprocess sinkt nur die Schmelzwärme S_0 des reinen Lösungsmittels vom Temperaturniveau ϑ_0 auf dasjenige ϑ'. Beide Vereinfachungen sind für sehr verdünnte Lösungen zulässig. Bevor im Folgenden irgend eine

1) In meiner letzten Arbeit ist p. 71 statt der Verdünnungswärme durch 1 g Wasser fälschlich die Lösungswärme in 1 g Wasser eingeführt. Ich berichtige hiermit diesen Irrthum, auf den auch Hr. Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** p. 135. 1894) hinweist.

2) Ostwald, Allgem. Chem. **1.** p. 759. 1891.

Vernachlässigung zugelassen wird, sei kurz folgende Ueberlegung angestellt. Denkt man sich den Kreisprocess mit der wässerigen Normallösung eines binären Electrolyten ausgeführt, so wissen wir, dass für die Gewichtseinheit des Wassers $S_0 = 80$ cal. ist, $\vartheta_0 - \vartheta'$ etwa $3{,}5^0$ C.; somit kann nur $80 . 3{,}5/273$ oder rund 1 Calorie in Arbeit umgesetzt werden. Die in Arbeit verwandelte Wärme ist also ausserordentlich klein und deshalb muss bei Vernachlässigungen von Wärmemengen im Kreisprocess sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden, denn bei der Kleinheit der in Arbeit umgesetzten Wärme kommen schon geringe Vernachlässigungen merklich in Betracht.

Um die in Gleichung (1) vorkommenden Wärmegrössen mit einander in Beziehung zu setzen, denke man sich bei der Temperatur ϑ' 1 g Eis und $(M-1)$ g Lösung von der specifischen Wärme $(c_l + d c_l)$ gegeben, so kann man:

1. Das Eis bei ϑ' in der Lösung schmelzen (q') und dann die gesammte Lösung auf ϑ_0 erwärmen $(M . c_l(\vartheta_0 - \vartheta')$;

2. das Eis und die Lösung getrennt auf ϑ_0 erwärmen $\left[((M-1)(c_l + d c_l) + c_e)(\vartheta_0 - \vartheta')\right]$, hier das Eis schmelzen (S_0) und dann das gebildete Wasser einfach zur Lösung zugiessen (v_0);

3. das Eis allein auf ϑ_0 erwärmen $\left(c_e(\vartheta_0 - \vartheta')\right)$, es schmelzen (S_0), als Wasser wieder auf ϑ' unterkühlen $\left(c_\omega(\vartheta_0 - \vartheta')\right)$, es dann zur Lösung zugiessen (v') und die ganze Lösung endlich auf ϑ_0 erwärmen $\left(M . c_l(\vartheta_0 - \vartheta')\right)$.

Bei allen drei Aenderungen des Systemes tritt weder Arbeit von aussen in das System ein, noch wird eine merkliche Arbeit nach aussen abgegeben; folglich stellen die auftretenden Wärmemengen die gesammte Energieänderung des Systemes zwischen Anfangs- und Endzustande dar. Nach dem ersten Hauptsatz ist also:

$$q' + M . c_l(\vartheta_0 - \vartheta') = ((M-1)(c_l + d c_l) + c_e)(\vartheta_0 - \vartheta') + S_0 + v_0$$
$$= S_0 + v' - (c_\omega - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta')$$

oder

$$q' = S_0 + v_0 - [c_l - (M-1) d c_l - c_e](\vartheta_0 - \vartheta') \quad (2)$$

und

$$q' = S_0 + v' - (c_\omega - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta') . \quad (2a)$$

Führt man die Gleichung (2) in die Gleichung (1) ein, indem man in dieser

$$ln\frac{\vartheta_0}{\vartheta'} = ln\left(1 + \frac{\vartheta^0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right) = \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2}\left(\frac{\vartheta^0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^3 \cdots$$

setzt [1]), so kommt:

$$-\frac{q'}{\vartheta'} - \frac{S_0 + v_0 - q'}{\vartheta'}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3}\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^2 \cdots\right] + \frac{S_0 + v_0}{\vartheta_0} = -\frac{1}{J}\frac{\Pi_0}{\vartheta_0}$$

und vereinfacht:

$$\frac{1}{J}\cdot\Pi_0 = (S_0 + v_0)\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2}(S_0 + v_0 - q')\frac{\vartheta_0}{\vartheta'}\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3}(S_0 + v_0 - q')\frac{\vartheta_0}{\vartheta'}\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^2 \cdots$$

Wir wissen nun, dass die Lösungswärmen verhältnissmässig wenig sich mit der Temperatur ändern, denn thäten sie es, so könnte nicht das von Babo'sche Gesetz mit so grosser Annäherung bestehen. [2]) Die Differenzen der Lösungswärmen, oder die Verdünnungswärmen, werden in noch viel höherem Maasse von der Temperatur unabhängig sein. Wir werden also gewiss nur einen sehr kleinen Fehler begehen, wenn wir

$$v' = v_0$$

setzen, d. h. die Wärme, welche entwickelt wird, wenn man 1 Gramm Wasser zu einer Lösung zugiesst, ist dieselbe, wenn man diese Operation bei ϑ_0 oder ϑ' ausführt, natürlich vorausgesetzt, dass Wasser und Lösung gleiche Temperaturen haben. Mit Hülfe dieser Annahme erhält man dann unter Benutzung der Gleichung (2a) die Beziehung:

$$(3)\quad \Pi_0 = J\left\{(S_0 + v_0)\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2}(c_\omega - c_\epsilon)\vartheta_0\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right) + \frac{1}{3}(c_\omega - c_\epsilon)\vartheta_0\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^3 \cdots\right\}$$

---

1) Man kann natürlich auch nach der Reihe für $ln(1 - x)$ entwickeln, erhält aber nicht bequemere Gleichungen.

2) Dieterici, Wied. Ann. **45.** p. 208—216. 1892.

Diese Gleichung gestattet die osmotische Arbeit bei der Gefriertemperatur des Lösungsmittels ϑ_0 zu berechnen aus dem mechanischen Aequivalent der Wärme J, der Schmelzwärme S_0 des Lösungsmittels bei ϑ_0, der Verdünnungswärme v_0, den Gefriertemperaturen ϑ_0 des Lösungsmittels und ϑ' der Lösung und der Differenz $(c_\omega - c_\epsilon)$ der specifischen Wärmen des Lösungsmittels in flüssigem und festen Zustande. Die Gleichung gilt allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration, sie enthält nur die eine vereinfachende Annahme, dass $v_0 = v'$ gesetzt ist. — Die van't Hoff'sche Gleichung folgt aus der obigen, indem man nur das erste Glied berücksichtigt und in ihm $v_0 = 0$ setzt. Auch die auf ganz anderem Wege abgeleitete Gleichung von Arrhenius ist in ihr enthalten, denn unter Benutzung der hier gebrauchten Zeichen kann man nach einigen Vereinfachungen die Gleichung von Arrhenius[1]) in die Form:

$$\Pi_0 = J\left\{ S_0 \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2}\right)(c_\omega - c_\epsilon)\,\vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0}\right)^2 + \frac{1}{3}(c_\omega - c_\epsilon)\,\vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0}\right)^3 \cdots \right\}$$

bringen und erkennt dann, dass der wesentlichste Unterschied darin besteht, dass bei Arrhenius die Verdünnungswärme v_0 varnachlässigt ist. Um zu beurtheilen, innerhalb welcher Grenzen Proportionalität zwischen $\vartheta^0 - \vartheta'$ und Π_0 besteht. sei zunächst $v_0 = 0$ gesetzt und die Gleichung (3) in der Form:

$$\Pi_0 = (\vartheta_0 - \vartheta')\,J\left\{ \frac{S_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2}(c_\omega - c_\epsilon)\frac{\vartheta_0}{\vartheta'}\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right) + \frac{1}{3}(c_\omega - c_\epsilon)\frac{\vartheta_0}{\vartheta'}\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta'}\right)^2 \cdots \right\}$$

geschrieben. Dann muss, damit Proportionalität zwischen Π_0 und $\vartheta_0 - \vartheta'$ bestehe, der in der Klammer stehende Ausdruck von ϑ' unabhängig sein. Das ist er im allgemeinen nicht, vielmehr ist er im allgemeinen nahezu umgekehrt proportional ϑ', weil im allgemeinen das zweite Glied gegen das erste verschwindend klein ist. Eine Ausnahme bildet nur Wasser: führt man nämlich die für Wasser gültigen Daten ein, so ergiebt sich die auffallende Thatsache, dass die durch die Ab-

1) Arrhenius, Wied. Ann. **51.** p. 497. 1894. Gleichung (3).

nahme von ϑ' bedingte Zunahme des ersten Gliedes in der Klammer, fast ganz aufgehoben wird durch die Verminderung, welche das zweite Glied bringt, sodass für Wasser der in Klammer stehende Ausdruck innerhalb weiter Temperaturgrenzen nahezu constant gleich S_0/ϑ_0 ist. Bei 10^0 beträgt die Abweichung nur etwa $^2/_3$ Procent.

Die Berechnung von Hrn. Arrhenius ist nur für Wasser ausgeführt, seine Folgerung, dass die osmotische Arbeit (nicht Druck) der Gefrierpunktsverminderung innerhalb weiter Temperaturgrenzen proportional sei ist also für wässerige Lösungen, für welche $v_0 = 0$ ist, zutreffend.

Wir müssen aber im Auge behalten, dass diese Proportionalität nicht eine naturnothwendige Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und Gefrierpunktsdepression ist, sondern lediglich eine nur beim Wasser auftretende Compensation bedingt durch die abnorm grosse Differenz der specifischen Wärmen in flüssigen und festen Zustande.

Die bisherigen Folgerungen galten unter der Voraussetzung $v_0 = 0$. Das Auftreten dieser Verdünnungswärme in Gleichung (3) modificirt aber wesentlich auch beim Wasser die bisherigen einfachen Schlüsse.

Der Einfluss der Verdünnungswärme wird gewöhnlich vernachlässigt, indem man die Menge der ursprünglichen Lösung so gross annimmt, dass bei Zusatz der Gewichtseinheit Wasser keine merkbare Concentrationsänderung, also auch keine merkbare Verdünnungswärme auftritt. Das ist jedoch nicht richtig, denn in diesem Falle wird die in der Masseneinheit auftretende

---

1) Beim Wasser ist nämlich, berechnet auf die Gewichtseinheit: $S_0 = 80$ cal und der Factor des zweiten Gliedes:

$$\tfrac{1}{2}(c_\omega - c_\varepsilon)\,\vartheta_0 = \tfrac{1}{2} \,.\, 0{,}475 \,.\, 273 = 65 \text{ cal}$$

also nahezu gleich S_0. Dagegen ist für Essigsäure:

$$S_0 = 44{,}34 \text{ cal jedoch } \tfrac{1}{2}(c_\omega - c_\varepsilon)\,\vartheta_0 = \tfrac{1}{2}(0{,}51 - 0{,}46)\,289{,}55 = 7{,}24 \text{ cal}$$

und für Benzol:

$$S_0 = 30{,}1 \text{ und } \tfrac{1}{2}(c_\omega - c_\varepsilon)\,\vartheta_0 = \tfrac{1}{2}(0{,}332 - 0{,}315)\,278{,}5 = 2{,}37.$$

Bei den letzten beiden Lösungsmitteln ist also der Factor des zweiten Gliedes sehr klein gegen den des ersten Gliedes der Klammer, es wird also nicht die Veränderung des ersten Gliedes durch das zweite compensirt.

Wärme in demselben Maasse klein, als die Zahl der Masseneinheiten, auf welche sich die Verdünnung erstreckt, gross wird. Daher ist die Grösse v_0 eine von der Masse der Lösung unabhängige Grösse; sie ist diejenige Wärme, welche auftritt, wenn man eine Lösungsmenge, welche bei der gegebenen Concentration die Gewichtseinheit des gelösten Körpers enthält, mit der Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei constant erhaltener Concentration verdünnt.

Dass die Verdünnungswärme auf die Gefrierpunktsdepressionen von Einfluss sein muss, ist auch von Hrn. Nernst[1]) schon bemerkt. Dieselbe kann positiv oder negativ sein, also gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen mit S_0 haben, je nachdem beim Verdünnen der Lösung Abkühlung oder Erwärmung auftritt. Um ihren Einfluss erkennen zu lassen ist im Folgenden eine Berechnung für die wässerigen Lösungen von NaCl, KCl und $CaCl_2$ ausgeführt. Bei den ersteren beiden Salzen beträgt sie bei Lösungen von etwa 10° Gefrierpunktsdepression etwa 3 Proc. der Gefrierwärme, bei den concentrirtesten $CaCl_2$-Lösungen 9 Proc.

3) Ich führe den Vergleich für wässerige Lösungen von NaCl und KCl in folgender Weise.

Die Gefrierpunktsdepressionen für diese Salzlösungen sind von Rüdorff[2]) (R) und de Coppet[3]) (C) gegeben und in den folgenden Tabellen unter $(\vartheta_0 - \vartheta')$ den in Vielfachen der Normallösung[4]) (n) gemessenen Concentrationen entsprechend aufgeführt. Für dieselben Lösungen sind von Hrn. R. Scholz[5]) die Lösungswärmen L_0 für 1 gr Salz bei 0° beobachtet. Das Resultat jener Beobachtungen ist durch eine Gleichung für L_0 angegeben. Aus ihr folgt v_0 bei einer $n$fach Normallösung für 1 gr Wasser durch die Gleichung:

$$v_0 = \left(\frac{\partial L_0}{\partial n}\right) n^2 \cdot \frac{M_s}{1000}$$

Der so gewonnene Werth von v_0 ist mit $M_\omega = 18$, dem Mole-

1) W. Nernst, Gött. Nachr. **12.** p. 9. 1892.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. **114.** p. 71—77. 1861.

3) de Coppet Ann. chim. phys. (4) **25.** p. 505—515. 1872.

4) Als Normallösung gilt diejenige, welche das Moleculargewicht M_s des gelösten Körpers in Gramm in 1000 gr Lösungsmittel gelöst enthält.

5) R. Scholz, Wied. Ann. **45.** p. 194—206 1892.

culargewicht des Wassers multiplicirt also auf das Grammmolecül bezogen. v_0 hat bei beiden Salzen dasselbe Vorzeichen, wie S_0 d. h. beim Verdünnen tritt Abkühlung ein. Ferner ist $S_0 = 79{,}87 \,.\, 18 = 1437$ cal. $J = 432{,}5$ gm $= 43{,}25$ kgcm; $(c_w - c_s) = 18 \,.\, 0{,}475$ cal/°C nach den Beobachtungen von Petterson. Aus diesen Grössen ist dann nach Gleichung (3) die Grösse Π_0 berechnet. Dieselbe Grösse lässt sich nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\Pi_0 = R\,\vartheta_0 \,.\, ln\,\frac{p_\omega}{p_s} \tag{4}$$

berechnen, worin R die Gasconstante des Wassers nach meinen früheren Messungen[1]) gleich

$$18 \,.\, 4{,}7095\,\frac{\text{kgr cm}}{°\text{C}},\quad p_\omega = 4{,}620 \text{ mm Hg}$$

gesetzt ist, und die Werthe für p_s aus meinen Dampfspannungsmessungen entnommen sind. In beiden Berechnungsarten ergiebt sich Π_0 gemessen in kg/cm²; der nach den Dampfspannungsmessungen mögliche Fehler ist zugesetzt.

Tabelle I.

NaCl $M_s = 58{,}5$ $L_0 = 34{,}06 - 7{,}469 \,.\, n + 0{,}5504\, n^2$

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta'$	ϑ'	$M_\omega \,.\, v_0$	Π_0	p_s	$R\,\vartheta_0\, ln\,\frac{p_\omega}{p_s}$
			cal.	kg/cm²	mm Hg	kg/cm²
0,5 n	1,755° (R)	271,245°	1,90	400,5	4,540[2])	400,3 ± 25
	1,696 (C)	271,3		387,1		
n	3,510 (R)	269,5	6,9	804,5	4,460	815,9 ± 25
	3,393 (C)	269,6		778,5		
2 n	7,020 (R)	266,0	22,9	1630,0	4,300	1656 ± 25
	7,20 (C)	265,8		1672,0		
3 n	11,04 (R)	262,0	41,2	2600	4,125	2625 ± 25
	11,50 (C)	261,5		2708		
4 n	16,35 (C)	256,65	54,7	3905	3,930	3741 ± 25
5 n	21,45 (C)	251,55	56,5	5150	3,722	5001 ± 25

1) Dieterici, Wied. Ann. **42.** p. 525. 1891; **45.** p. 230. 1892; **50.** p. 61—62. 1893.

2) Nicht direct gemessen.

Tabelle II.

KCl. $M_s = 74{,}5$ $L_0 = 71{,}99 - 5{,}25\,n + 0{,}402\,n^2$

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta'$	ϑ'	$M_\omega \cdot v_0$	Π_0	p_s	$R\,\vartheta_0\,l\,n\,\frac{p_\omega}{p_s}$
			cal.	kg/cm²	mm Hg	kg/cm²
0,5 n	1,66°(R.u.C.)	271,34	1,63	377,8	4,546	372,5 ± 25
n	3,325(R.u.C.)	269,675	5,96	761,7	4,472	752 ± 25
2 n	6,67(R.u.C.)	266,33	19,5	1545	4,326	1520 ± 25
3 n	10,02 (C.)	262,98	34,26	2348	4,190	2261 ± 25
3,6 n	12,15 (C.)	260,85	41,0	2864	4,113	2691 ± 25

Zu der in den Tabellen gegebenen Berechnung sind einige Bemerkungen nöthig. Bei NaCl-Lösungen von den Concentrationen 0,5 n und n stimmt die Berechnung von Π_0 nach Gleichung (3) mit derjenigen aus meinen Dampfspannungsmessungen fast vollkommen, wenn man Rüdorffs Beobachtungen zu Grunde legt. Weniger gut stimmt die Berechnung nach Coppet's Daten. Bei 2 n und 3 n liegt das Resultat der Dampfspannungsberechnung gerade mitten zwischen den Gefrierpunktsberechnungen. Für 4 n und 5 n bleiben nur Coppet's Daten; dieselben geben vermuthlich zu grosse Depressionen, denn bei jenen älteren Beobachtungen wird nicht mit der Sorgfalt, die wir heute verlangen, auf die Concentrationsänderung der Lösung beim Ausfrieren geachtet sein. Die angegebenen Gefrierpunktsdepressionen beziehen sich also eigentlich auf concentrirtere Lösungen; und dadurch ist die Abweichung bedingt.

Bei KCl gehen Rüdorffs und Coppets Beobachtungen bis 2 n ziemlich gut zusammen; entsprechend ist auch die Uebereinstimmung der Π_0 hier eine bessere, als bei NaCl. Für die höheren Concentrationen gilt dasselbe, wie bei NaCl.

Ein Salz, dessen Verdünnungswärme das entgegengesetzte Vorziehen hat, als bei den vorigen Lösungen, ist $CaCl_2$, dasselbe löst sich unter Wärmeabsorption, bei Verdünnung tritt aber Wärmeentwickelung auf oder mit anderen Worten: die Lösungswärme wächst mit der Concentration. In neuester Zeit hat Hr. Sp. U. Pickering[1]) Gefrierpunkte und Lösungswärmen,

1) Sp. U. Pickering, Chem. Berichte. **26.** p. 2766—2771. 1893 und **27.** p. 67—75. 1894.

letztere bei 17,8° C beobachtet. Seine Curve der Lösungswärme zeigt einen recht unregelmässigen Verlauf, sie zeigt „Knicke“ und lässt sich nicht durch eine Gleichung darstellen. Ich habe mir daher die Beobachtungen aufgezeichnet, eine möglichst glatte Curve durch sie gezogen und die Verdünnungswärme graphisch ermittelt. Die Dampfspannungen entnehme ich meinen Beobachtungen; da dieselben nicht genau für die in Betracht kommenden Concentrationen beobachtet sind, wurde zwischen den Beobachtungen graphisch interpolirt. Die hierdurch entstehende Unsicherheit kommt nur bei den geringen Concentrationen in Betracht, sie ist in der Tabelle dadurch bemerkt, dass zwei Werthe für p_s, die beiden möglichen Curvenablesungen angegeben sind. Die Concentrationen sind auf trockenes Salz ohne Krystallwasser berechnet. Die Tabelle ist ebenso, wie die vorigen, angeordnet. Auch Rüdorff's Daten sind berücksichtigt.

Tabelle III.

$CaCl_2$ $M_s = 110{,}65$ v_0 von entgegengesetztem Vorzeichen wie S_0

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta$	ϑ	$M_\omega \cdot v_0$	Π_0	p_s	$R\,\vartheta_0\,ln\frac{p_\omega}{p_s}$
			cal	kg/cm²	mm Hg	
0,5 n	2,479° (R.)	270,52	1,04	565,0	4,512	547,5
	2,576 (P.)	270,42		587,0	4,505	583,4
n	4,957 (R.)	268,04	5,6	1130,0	4,381	1229,0
	5,873 (P.)	267,13		1338,0	4,375	1261,0
2 n	15,43 (P.)	257,6	22,4	3491,0	3,972	3497,0
3 n	29,70 (P.)	243,3	54,7	6610,0	3,450	6760,0
3,912 n	47,90 (P.)	225,2	120,2	10143,0	2,960	10304,0

Die Rüdorff'schen Beobachtungen geben zu kleine Werthe für Π_0, Pickering's Beobachtung für 0,5 n stimmt vollkommen; dagegen lässt seine Beobachtung für die Normallösung ein erheblich grösseres Π_0 berechnen, als es nach den Dampfspannungsbeobachtungen zulässig erscheint. Die Ursache dieser Differenz kann in dem Werthe der Verdünnungswärme liegen; denn in der Nähe dieser Concentration zeigt Pickering's Curve der Lösungswärme einen jener „Knicke“; der Curve genau folgend müsste man v_0 für diese Concentration viel höher berechnen, also Π_0 kleiner, als es geschehen ist. Ich habe mich trotzdem gescheut diesem unregelmässigen Curvenverlauf

Rechnung zu tragen. Bei den höheren Concentrationen $2n$, $3n$, $4n$ tritt eine ganz auffallend gute Uebereinstimmung der beiden Berechnungen des Π_0 aus Gefrierpunktsdepressionen einerseits und Dampfspannungsverminderung andererseits zu Tage. Hier zeigt sowohl die Lösungscurve von Pickering einen glatten Verlauf, andererseits kommen die möglichen Fehler von $\vartheta_0 - \vartheta'$ und $p_\infty - p_s$ nicht merklich in Betracht, weil beide Grössen verhältnissmässig gross sind. Bei der Concentration $3{,}912\,n$ beträgt die Verdünnungswärme etwa 9 Proc. der Gefrierwärme, das quadratische Glied der Reihe in Gleichung (3) mehr als 20 Proc., das Glied dritter Potenz von $\vartheta_0 - \vartheta' / \vartheta'$ etwa 3 Proc. des ersten Gliedes; auch das vierte Glied ist noch berücksichtigt. Ich muss gestehen, dass ich selbst über die gute Uebereinstimmung nicht wenig erstaunt war und kann hierin nur den Beweis erblicken, dass sich aus guten Gefrierpunktsbeobachtungen nach Gleichung (3) die osmotische Arbeit mit der gleichen Sicherheit auch bei sehr hohen Concentrationen berechnen lässt, wie aus guten Dampfspannungsbeobachtungen.

Nach dem Vorstehenden ist es von erhöhtem Interesse geworden die Lösungs- und Verdünnungswärmen der verschiedenen Körper in verschiedenen Lösungsmitteln kennen zu lernen. Es ist zu wünschen, dass das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial in dieser Richtung eine möglichst vielseitige Bereicherung erfährt.

Breslau, März 1894.

4. *Ueber die Absorption des Wasserstoffs im Wasser und in wässerigen Lösungen; von Paul Steiner.*

(Hierzu Taf. II Fig. 4—6.)

Die Natur der Kräfte, die bei der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit thätig sind, liegt noch im Dunkeln. Wohl ist in manchen Fällen — besonders bei sehr starker Absorption — anzunehmen, dass die Vorgänge in das Gebiet der Chemie gehören. Ob aber dahin alle Absorptionserscheinungen zu verweisen sind, oder ob für sie im allgemeinen eine mechanische Erklärung möglich ist, weiss man nicht. Es ist auch fraglich, ob die Absorption von Gasen und die Lösung fester Körper zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören, und noch ganz unbekannt ist es, woher die Unterschiede der Absorptionscoefficienten desselben Gases für verschiedene Flüssigkeiten rühren.

In der Hoffnung, es würden eher als Versuche mit einheitlichen Flüssigkeiten solche mit Lösungen Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Fragen liefern können, ist die vorliegende Arbeit unternommen. Die Anregung zu ihr verdanke ich Hrn. Prof. Kohlrausch, dem ich an dieser Stelle hierfür, wie für die stets gleich freundliche Unterstützung während der Ausführung der Untersuchung meinen wärmsten Dank auszusprechen mir erlaube.

Ueber die Absorption in Lösungen liegen bisher nur für *ein* Gas Untersuchungen in grösserem Umfange vor, für die Kohlensäure. Kleinere Beiträge sind von verschiedenen Forschern[1]) geliefert worden. Bei weitem am wichtigsten sind die Arbeiten Setschenow's.[2]) In diesen wird zwar eine

1) Vgl. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. (2) **1.** p. 625 ff. 1893.

2) Setschenow, Pflüger's Archiv. **8.** p. 1. 1873; Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg (7) **22.** Nr. 6. 1875; **34.** Nr. 3. 1886; **35.** Nr. 7. 1887; Bulletin de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg. **22.** p. 102. 1877; Nouv. Mém. de la Soc. imp. des Naturalistes de Moscou. **15.** Nr. 6. 1889; Zeitschr. für phys. Chem. **4.** p. 117. 1889; Ann. Chim. Phys. (6) **25.** p. 226. 1892.

theoretische Ausbeutung der Versuchsergebnisse angestrebt; doch wird dabei einestheils die specifisch chemische Wirkung der Kohlensäure als einer schwachen Säure in den Vordergrund gestellt, andererseits bleibt Setschenow bei wenig begründeten Hypothesen oder bei empirischen Formeln stehen.

Einfache Ergebnisse sind ja auch bei Kohlensäure wegen ihrer chemischen Wirksamkeit, vielleicht auch wegen der Grösse ihres Absorptionscoefficienten, weniger zu erwarten. Noch mehr gilt dies von Ammoniak, das von Raoult[1]) und Delépine[2]), und von Chlor, das von Kumpf[3]) und Goodwin[4]) untersucht wurde.

Das Verhalten chemisch indifferenter Gase gegen Lösungen ist nur in sehr geringem Umfange erforscht worden. Es sind Arbeiten vorhanden über die Löslichkeit der Luft und der einzelnen in ihr enthaltenen Gase im Meerwasser[5]), unter denen besonders die von Hamberg[6]) zu erwähnen ist, der die Stickstoffabsorption von Meerwasser bei verschiedenen Concentrationen und verschiedenen Temperaturen untersucht hat. Ausserdem ist mir nur eine Arbeit von Lubarsch[7]) bekannt über die Absorption des Stickoxyds in Schwefelsäurelösungen und eine kurze „vorläufige" Notiz desselben Verfassers[8]) über die Absorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd in Gemischen von Wasser und Alkohol.

Um allgemeine Gesichtspunkte zu liefern, schien es mir am besten, ein chemisch indifferentes Gas von kleinem Absorptionscoefficienten in seinem Verhalten zu einer Reihe von Salzlösungen zu untersuchen. Es wird sich freilich zeigen, dass auch hier die Erscheinungen noch sehr mannigfaltig und complicirt sind.

Als Lösungsmittel wurde immer Wasser gewählt; die gelösten Körper waren zwölf verschiedene Salze und Zucker.

1) Raoult, Ann. Chim. Phys. (5) **1.** p. 262. 1874.
2) Delépine, Journ. Pharm. Chim. (5) **25.** p. 496. 1892.
3) Kumpf, Diss. Graz 1881; Beibl. p. 276. 1882.
4) Goodwin, Chem. Ber. **15.** p. 3039. 1882.
5) Vgl. hierzu z. B. Petterson und Sondèn, Chem. Ber. **22.** p. 1440. 1889.
6) Hamberg, Journ. für prakt. Chem. **33.** p. 441. 1886.
7) Lubarsch, Diss. Halle, 1886; Fortschr. d. Phys. **42.** I. p. 547. 1886.
8) Lubarsch, Wied. Ann. **37.** p. 524. 1889.

Bei der Auswahl des Gases für meine Versuche entschied ich mich für Wasserstoff. Für ihn sprach ausser der bequemen Darstellung besonders der Umstand, dass sein Absorptionscoefficient für Wasser sehr genau bekannt ist. Zwei Forscher, Timofejew[1]) und Winkler[2]), haben — unabhängig voneinander — sehr nahe gleiche Werthe für den Absorptionscoefficienten und fast identische Resultate für seine Veränderung mit der Temperatur gefunden.

Von den Methoden zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten kam die Messung durch chemische Analyse schon deswegen nicht in Betracht, weil für Wasserstoff ein Reagens fehlt.

Die physikalischen Methoden zerfallen in zwei Klassen: Entweder, wie bei den Apparaten nach Art des Bunsen'schen Absorptiometers, wird die luftfreie Flüssigkeit mit einer vorher gemessenen Gasmenge geschüttelt und die Abnahme der letzteren ermittelt, oder es wird die Flüssigkeit mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt und die absorbirte Gasmenge durch Auspumpen bestimmt.

Mir schien ein Apparat nach dem ersten Princip den Vorzug zu verdienen, hauptsächlich weil bei der Auspumpungsmethode die schwierige und langdauernde Operation des Entgasens zweimal ausgeführt werden muss — zuerst zur Befreiung von Luft, dann zur Bestimmung der Absorptionsgrösse und zwar hierbei in Verbindung mit einem Apparat zum Auffangen und Messen des entweichenden Gases, der das nöthige starke Kochen noch erschwert. Die zweite Entgasung fällt bei der absorptiometrischen Bestimmung weg.

Für die Construction des Apparates stand mir eine Reihe von Mustern zur Verfügung. Einen von Ostwald[3]) angegebenen und in dessen Laboratorium schon zu mehreren Untersuchungen[4]) verwendeten legte ich meiner Construction zu Grunde. Bei demselben schien Einfachheit und bequeme Handhabung mit Genauigkeit der Resultate verbunden zu sein.

---

1) Timofejew, Zeitschr. für phys. Chem. **6.** p. 141. 1890.
2) Winkler, Chem. Ber. **24.** p. 89. 1891.
3) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. (2) **1.** p. 615.
4) Gniewosz u. Walfisz, Zeitschr. für phys. Chem. **1.** p. 70. 1887 und Timofejew l. c.

Dass die ausgekochte Flüssigkeit hier ohne Schwierigkeit eingefüllt werden kann, und dass sie das Quecksilber nicht verunreinigt, entsprach der Absicht, eine grosse Anzahl von Lösungen bei *einer* Temperatur zu untersuchen, und nicht, wie es wohl bei den meisten der früheren Arbeiten auf diesem Gebiete der Fall war, für wenige Lösungen bei *verschiedenen* Temperaturen den Absorptionscoefficienten zu bestimmen.

Der Apparat.

Mein Apparat (vgl. Fig. 4) besteht im wesentlichen aus zwei Theilen: dem „Absorptionsgefäss" *A* und dem „Messgefäss" *M*, die durch ein Capillarrohr *o* verbunden sind. In dem Absorptionsgefäss wird die Flüssigkeit — etwa ein halbes Liter — mit dem Gase geschüttelt. Es ist unten durch einen Zweiweghahn *c*, oben durch einen Dreiweghahn *b* abgeschlossen. In einem zweiten Zweige des Hahnes *b* ist das Capillarrohr befestigt, dessen anderes Ende wieder an einem Dreiweghahn *a* angebracht ist. *a* ist an das Messgefäss *M* angeblasen, an dem die Ablesungen zur Bestimmung des Gasvolumens — rund 80 ccm — vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke sind die röhrenförmigen Theile oberhalb und unterhalb der Kugel *k*, die zur Aufnahme der Hauptmenge des Gases bei Beginn des Versuches dient, in $^1/_{10}$ ccm getheilt, so dass noch $^1/_{100}$ ccm geschätzt werden kann. Die Theilung umfasst oben 15, unten 3 ccm. Die S-förmigen Biegungen *l*, die oben zu kleinen Kugeln erweitert sind, verhindern, dass Luftblasen zu dem im Messgefäss durch Quecksilber abgeschlossenen Gas dringen können.

M steht bis nahe an das untere Ende in einem Wasserbade, dessen Boden und drei Seitenwände aus Eisenblech bestehen, während die Vorderseite durch eine Spiegelglasplatte gebildet wird. Möglichst nahe neben *M* steht in dem Bade ein Manometerrohr *p* von genau derselben inneren Weite wie *M*. Seine Verbindung mit *M* wird durch ein T-Stück *d* aus Glas vermittelt, zu dem von *M* und *p* Kautschukschläuche führen. Durch einen weiteren Kautschukschlauch steht der dritte Zweig des T-Stückes, der mit einem Hahn versehen ist, in Verbindung mit dem „Druckgefäss" *D*, das oben offen und zum Theil mit Quecksilber gefüllt ist. Es kann mit Hülfe einer

geeigneten Vorrichtung gehoben und gesenkt werden und erlaubt so, Quecksilberstand und Druck im Messgefäss zu reguliren.

Das Absorptionsgefäss ist an einer Schnur, die über eine Rolle an der Zimmerdecke läuft, aufgehängt, um es in ein Wasserbad oder darüber bringen zu können. Von der letzteren Stellung aus wird es durch eine zweite an der Decke befestigte Schnur in nahezu horizontale Lage gebracht, in der es kräftig geschüttelt werden kann. Um eine directe Berührung des Absorptionsgefässes und die damit verbundene Temperaturveränderung zu vermeiden, ist es mit Hülfe von zwei Klammern mit einem eisernen Griff verbunden. Das Volumen des Absorptionsgefässes wurde durch Auswägen mit Wasser zu 616,9 ccm bestimmt.

Das Manometer p und die getheilten Röhren von M haben je 8 mm inneren Durchmesser, so dass in M 1 ccm etwa 2 cm lang ist. Das Messgefäss wurde vor seiner Befestigung im Bade sorgfältig durch Auswägen mit Quecksilber kalibrirt. Das Volumen der Kugel k ergab sich so zu 51,01 ccm.

Das Capillarrohr war ursprünglich von Platin, 1 m lang, und hatte 1 mm lichte Weite. Bei dieser Capillare liessen sich beim Schütteln Verbiegungen nicht ganz vermeiden, und so zerbrach sie, nachdem schon eine Reihe von Versuchen ausgeführt war. Sie wurde durch ein Kupferrohr von 2 m Länge und 1,5 mm innerem Durchmesser ersetzt, das sich viel besser bewährte. Es war zu einer spiralförmigen Feder mit zwei Umgängen von etwa 15 cm Radius gebogen.

Jetzt konnten alle Manipulationen mit dem Absorptionsgefäss leicht ausgeführt werden, ohne die Elasticitätsgrenzen des Rohres zu überschreiten. Der Raum zwischen den Dreiweghähnen a und b wurde wie der Inhalt eines Volumenometers bestimmt und ergab sich zu 7,9 ccm (resp. zu 2,8 ccm für die Platincapillare).

Die Bäder von Mess- und Absorptionsgefäss fassten je etwa 30 l.

Von besonderem Vortheil war der Umstand, dass der Apparat im physikalischen Institut in einem Raume des Kellergeschosses aufgestellt war, der nach Norden zu liegt und sich durch sehr constante Temperatur auszeichnet.

Gang der Versuche.

Jeder Versuch begann mit der Entgasung der zur Untersuchung bestimmten Lösung. Dazu wurde etwa ein Liter derselben in einem grossen runden Glaskolben, über dessen ausgezogenen Hals ein dickwandiger Kautschukschlauch gezogen war, mit einer kräftigen Wasserluftpumpe ausgepumpt und dabei durch einen Bunsenbrenner erhitzt, so dass die Flüssigkeit bei 50 bis 60° sehr lebhaft kochte. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Leitung von derselben Pumpe her das Absorptionsgefäss ausgepumpt.

Wenn die Lösung eine Stunde lang gekocht hatte, wurde der Kautschukschlauch, nachdem er durch einen Quetschhahn verschlossen worden war, von der Pumpe abgetrennt, über die Mündung des Absorptionsgefässes bei *c* gezogen, dann, während die Pumpe fortwährend in Thätigkeit blieb, der Hahn *c* geöffnet und dadurch das Stück des Kautschukschlauches bis zum Quetschhahn evacuirt. Nach kurzer Zeit wurde der Quetschhahn geöffnet, so dass der heisse Dampf aus dem fortwährend weiter erhitzten Kolben in das Absorptionsgefäss strömte. Wenn dieses nach einigen Minuten warm geworden war und man annehmen konnte, der Dampf habe auch die letzte Spur von Luft verdrängt, wurde der Kolben umgedreht, und es strömte die Flüssigkeit, durch ihren Dampfdruck getrieben, in das Absorptionsgefäss. Wenn dieses ganz gefüllt war, und wenn die Lösung schon begann, durch den Dreiweghahn *b* in das Gefäss *s* zu strömen, das ihren Eintritt in die Leitung zur Luftpumpe und ein damit verbundenes Manometer verhinderte, wurden rasch die Hähne *b* und *c* geschlossen und das Absorptionsgefäss in sein Bad gesenkt. Nach etwa einer Stunde wurde der Hahn *c* noch einmal für einen Augenblick geöffnet, um das durch die Abkühlung der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss entstandene Vacuum auszufüllen und dann der Schlauch von dem Kolben abgelöst, aber noch an *c* und mit Lösung gefüllt gelassen.

Ueber Nacht wurde alsdann der Flüssigkeit in *A* Zeit gelassen, sich mit dem Bade vollkommen in Temperaturgleichgewicht zu setzen. Am nächsten Morgen wurde zunächst die Temperatur des Bades von *A* gemessen, dann der Hahn *c* nochmals geöffnet, so dass das Absorptionsgefäss jetzt bei

bekannter Temperatur, also mit einer bekannten Menge Lösung, gefüllt war.[1])

Hierauf wurde mit der Entwickelung von Wasserstoff begonnen. Derselbe wurde aus arsenfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt und durch zwei Waschflaschen mit Wasser und dann durch eine dritte *r* geleitet, die mit derselben Lösung wie das Absorptionsgefäss gefüllt war und sich in dem Bade des Messgefässes befand. Von der letzten Waschflasche aus, welche die sonst auf dem Quecksilber der Gasbürette übliche Flüssigkeitsschicht ersetzte und deren Nachtheile — Verunreinigung des Quecksilbers und des Messgefässes — vermied, wurde der Wasserstoff anfangs durch den Hahn *a*, die Capillare und den Hahn *b* ins Freie geleitet. Nach etwa einer halben Stunde wurde der Hahn *b* schräg gestellt; dadurch wurden die drei Zweige voneinander abgesperrt, dann der Hahn *a* so gestellt, dass beim Senken des Druckgefässes der Wasserstoff in das vorher ganz mit Quecksilber gefüllte Messgefäss eintrat.

Die Geschwindigkeit des Einströmens wurde durch den Hahn *d* regulirt; sie durfte nicht zu gross sein, damit das Gas in der Waschflasche die Temperatur des Bades annehmen und sich mit Wasserdampf sättigen konnte.

Wenn das Messgefäss bis zu einer beliebigen Stelle der unteren Theilung mit Wasserstoff gefüllt war, wurde der Hahn *a* auf die Verbindung von Messgefäss und Capillare gestellt, und nun konnten die Messungen der Gasmenge beginnen.

Die Ablesungen am Manometer und die Volumablesungen an der Theilung des Messgefässes wurden mit einem Kathetometer gemacht, das ungefähr 85 cm von dem Messgefäss ent-

1) Dadurch, dass die zuletzt einfliessende Lösung aus dem Schlauche kam, der über Nacht mit der Atmosphäre in Verbindung war, konnte keine Fehlerquelle entstehen, denn es handelte sich hier nur noch um das Einfliessen von Bruchtheilen eines Kubikcentimeters, so dass, selbst wenn diese vollständig mit Luft gesättigt gewesen wären, kein merklicher Fehler entstanden wäre. Die Flüssigkeit kam aber aus den untersten Schichten einer hohen Flüssigkeitssäule, konnte also nur Spuren von Luft enthalten. Der Schlauch wurde schon am Abend von dem Kolben abgelöst, weil aus ihm, selbst wenn er unter Wasser war, falls er länger evacuirt blieb, merkliche Luftmengen herausdiffundirten.

fernt war. Mit demselben Kathetometer und aus derselben Entfernung wurde der Luftdruck an einem Heberbarometer gemessen. Die Temperatur des Bades wurde mit einem Thermometer in $^1/_{10}$ bestimmt, welches mit einem Normalthermometer verglichen war, die Lufttemperatur in der Nähe der Capillare und des Barometers mit einem in ganze Grade getheilten Thermometer.

Um Veränderungen des Barometerstandes während der Beobachtung zu eliminiren, war die Reihenfolge der Messungen: Luftdruck, Manometerstand, Volumen, Temperatur, Manometerstand, Luftdruck.

Nach Beendigung der Ablesungen wurde das Absorptionsgefäss aus seinem Bade herausgehoben und jetzt erst der Gummischlauch von *c* abgezogen; dann stellte man den Hahn *b* auf die Verbindung von Absorptionsgefäss und Capillare, hob *D*, öffnete den Hahn *c* und liess in ein unter *c* gehaltenes Fläschchen mit in $^1/_{20}$ ccm getheiltem Hals etwa 50 ccm Lösung einlaufen. Zugleich füllte sich die Kugel *k* mit Quecksilber.

Hierauf wurde das Absorptionsgefäss — in horizontaler Lage — heftig geschüttelt. Dabei war der Hahn *b* ein wenig gedreht, damit kein Wasser in die Capillare spritzen und dort durch seine Oberflächenspannung die Druckablesung fälschen könnte. Wenn etwa eine halbe Minute geschüttelt war, wurde der Dreiweghahn wieder geöffnet und der Druck gesteigert, bis er wieder ungefähr dem bei der Messung gleich war. Dann wurde von neuem wie vorher geschüttelt und das Schütteln und Reguliren des Druckes solange wiederholt, bis sich keine Veränderung des Quecksilberstandes durch kräftiges Schütteln mehr bewirken liess. In ungefähr zehn Minuten war dies jedesmal erreicht. Dann wurde das Absorptionsgefäss wieder in sein Bad gehängt, um zwischen Bad und Lösung Temperaturgleichgewicht herzustellen. Nach einer Stunde wurde zur Prüfung noch einmal geschüttelt. Gewöhnlich veränderte sich dabei die Einstellung der Quecksilberoberfläche in *M* nicht mehr. War dies doch der Fall, so wurde wieder bis zu einer festen Einstellung geschüttelt. Diese kam aber jetzt in so kurzer Zeit zu Stande, dass eine merkliche Veränderung der Temperatur während des Schüttelns nicht zu befürchten war, zumal Luft- und Badtemperatur

immer wenig, selten um mehr als 1° voneinander verschieden waren.

Nachdem das Absorptionsgefäss wieder in sein Bad verbracht worden, konnte die zweite Messung stattfinden, welche die Menge des Gases nach der Absorption feststellte.

Die Ablesungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt wie das erstemal; nur kam noch die Bestimmung der Temperatur des Bades für das Absorptionsgefäss hinzu, die mit demselben Thermometer wie die des anderen Bades ausgeführt wurde. Nach Beendigung dieser Messung wurde beinahe bei allen Versuchen noch einmal kräftig geschüttelt und noch eine Messungsreihe ausgeführt.

Nun war der eigentliche Versuch zu Ende und nur noch der Gehalt der Lösung zu bestimmen, welcher wegen der Veränderung der Concentration durch das Auskochen nicht im Voraus genau festgesetzt werden konnte. Aus dem specifischen Gewicht der benutzten Lösung ergab sich nach den Tabellen von Gerlach[1]) resp. den von F. Kohlrausch[2]) gegebenen Zahlen der Procentgehalt.

Berechnung der Versuche.

Nach der Bunsen'schen Definition ergiebt sich für den Absorptionscoefficienten die Formel:

$$\beta_t = \frac{v}{W(1+\alpha t)} = \frac{v_0}{W},$$

wo v die von dem Flüssigkeitsvolumen W absorbirte Gasmenge bedeutet, reducirt auf den Druck p und die Temperatur t, die bei der Absorption geherrscht haben, also

$$v_0 = \frac{v}{1+\alpha t}$$

dasselbe Gasvolumen ist, reducirt auf den Druck p und die Temperatur 0°.

Bei den vorliegenden Versuchen ergab sich v_0 aus der Differenz zweier Volumina. Sei V' das vor der Absorption gemessene Volumen, V das nach der Absorption gemessene,

1) Gerlach, Spec. Gewichte der gebr. Salzlösungen. Freiberg 1859, und Dingler's Journ. **172.** p. 31. 1864.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 37. 1879.

beide reducirt auf den Druck p und die Temperatur 0^0, so ist also:

$$\beta_t = \frac{V' - V}{W}. \tag{1}$$

Bei der Messung vor der Absorption nehme das Gas im Messgefäss das Volumen v'_M bei der Temperatur t'_M, in der Capillare und ihrer Umgebung das Volumen φ bei der Temperatur τ' ein. Der Druck, unter dem das Gas steht, sei p'; dann ist:

$$V' = \frac{p'}{p}\left(\frac{v'_M}{1+\alpha t'_M} + \frac{\varphi}{1+\alpha\tau'}\right).$$

Nach der Absorption sollen die entsprechenden Grössen dieselbe Bezeichnung ohne oberen Index haben. Neu hinzu kommt der Theil des Gases, der sich nun über der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss befindet. Dieser habe das Volumen v_A und die Temperatur t, dann ist:

$$V = \frac{v_M}{1+\alpha t_M} + \frac{\varphi}{1+\alpha\tau} + \frac{v_A}{1+\alpha t}.$$

Durch Einsetzen in (1) folgt:

$$\beta_t = \frac{1}{W}\left[\frac{p'}{p}\frac{v'_M}{1+\alpha t'_M} - \frac{v_M}{1+\alpha t_M} - \frac{v_A}{1+\alpha t} + \frac{\varphi}{p}\left(\frac{p'}{1+\alpha\tau'} - \frac{p}{1+\alpha\tau}\right)\right]. \tag{2}$$

Nach dieser Formel wurden die Versuche berechnet.

Ueber die Bestimmung der einzelnen in ihr vorkommenden Grössen handelt der vorige Abschnitt; dem dort Ausgeführten ist hier nur wenig hinzuzufügen:

v_A ist das Volumen der in das getheilte Fläschchen abgelassenen Lösung, vermindert um die Ausdehnung der im Absorptionsgefäss verbliebenen Lösung, vermehrt um die Ausdehnung dieses Gefässes selbst von seiner Füllungstemperatur bis zur Absorptionstemperatur t. Die letztere Correction war fast immer verschwindend.

Das Flüssigkeitsvolumen W ergiebt sich durch Abzug von v_A von dem Volumen des Absorptionsgefässes.

p' und p sind die Summen der auf 0^0 reducirten Barometer- und Manometerablesungen, vermindert um die Partial-

spannung e des Wasserdampfes. Diese wurde aus der Dampfspannung e_w des Wassers und aus den Tammann'schen Zahlen[1]) für die Dampfspannungserniedrigungen ε bei 100° berechnet nach der Formel:

$$e = e_w\left(1 - \frac{\varepsilon}{760}\right).$$

Als Temperatur der Sättigung wurde für die Messung vor der Absorption die Füllungstemperatur, für diejenige nach der Absorption die der Lösung im Absorptionsgefäss genommen. Im ersten Fall konnte die sehr geringfügige Temperaturänderung zwischen Füllung und Messung, im zweiten der Umstand vernachlässigt werden, dass die kleine im Messgefäss gebliebene Gasmenge bei einer etwas anderen Temperatur gesättigt war, wie die Hauptmenge über der Lösung.

Als Beispiel folge hier die vollständige Mittheilung eines mit einer Chlorcalciumlösung ausgeführten Versuches:

Spec. Gew.: $s_{18,7} = 1{,}2453$, daraus nach Gerlach: $s_{15} = 1{,}2470$ und $p = 26{,}34$ Proc. Also Moleculargehalt: $M = \frac{263{,}4}{110{,}9}\,1{,}247 = 2{,}962\,\frac{\text{g-Mol.}}{\text{Liter}}$.

	Barometer	Manometer	Temperatur im Messgefäss	Temperatur im Absorptionsgef.	Temp. der Capillare
r der Absorption:					
Anfang:	750,56 mm	−0,66 mm			
Schluss:	750,42 „	−0,60 „			
Mittel:	$b' = 750{,}49$ mm bei 18,4°	$m' = -0{,}63$ mm	$t'_M = 17{,}74°$		$\tau' = 18{,}1°$
ch der Absorption:					
I Anfang:	750,02 mm	±0,00 mm			
I Schluss:	749,98 „	0,04 „			
I Mittel:	$b = 750{,}00$ mm bei 18,4°	$m = 0{,}02$ mm	$t_M = 17{,}78°$	$t = 17{,}66°$	$\tau = 18{,}7°$
II Anfang:	749,78 mm	0,23 mm			
II Schluss:	749,73 „	0,29 „			
II Mittel:	$b = 749{,}75$ mm bei 18,4°	$m = 0{,}26$ mm	$t_M = 17{,}82°$	$t = 17{,}69°$	$\tau = 18{,}5°$

1) Nach der Tabelle in Ostwald's Lehrb. der allg. Chem. (2) 1. p. 733. 1893.

Vor der Absorption		Nach der Absorption	I	II
b' =	750,49 mm	b =	750,00 mm	749,75 mm
Zur Reduct. auf 0°	− 2,24 „	Zur Reduct. auf 0°	− 2,24 „	− 2,24 „
m' =	− 0,63 „	m' =	+ 0,02 „	+ 0,26 „
Dampfsp.: $-e_{17,70}$ =	−11,42 „	Dampfsp.: $-e_t$ =	−11,39 „	−11,41 „
p' =	736,20 mm	p =	736,39 mm	736,36 mm
Im *Messgefäss*:		Im *Messgefäss*:		
Abgelesen:	0,97 ccm	Abgelesen:	12,95 ccm	12,96 ccm
Correction:	0,00 „	Correction:	0,77 „	0,77 „
Volumen d. Kugel u. d. oberen Rohres	66,78 „	v_M =	13,72 ccm	13,73 ccm
v'_M =	67,75 ccm	Im *Absorptionsgef.* In d. geth. Fläschchen ausgelassen:	50,94 ccm	50,94 ccm
		Correction:	±0,00 „	−0,01 „
		v_M =	50,94 ccm	50,93 ccm

Volumen zwischen den Dreiweghähnen: φ = 7,9 ccm,
Flüssigkeitsvolumen: W = 616,9 − 50,9 = 566,0 ccm.

	I	II
$\frac{p'}{p}\frac{v'_M}{1+\alpha t'_M}$ =	63,60 ccm	63,60 ccm
$-\frac{v_M}{1+\alpha t_M}$ =	−12,88 „	−12,89 „
$-\frac{v_A}{1+\alpha t}$ =	−47,85 „	−47,83 „
$+\frac{\varphi}{p}\left(\frac{p}{1+\alpha\tau'}-\frac{p}{1+\alpha\tau}\right)$ =	+ 0,01 „	+ 0,01 „
$W.\beta$ =	2,88 ccm	2,89 ccm
β =	0,00509	0,00511

$\beta_{17,68}$ = 0,00510
β_{15} = 0,00519

Versuchsfehler.

Ueber die Grösse der bei den *Ablesungen* gemachten Fehler gibt eine Vergleichung der Resultate der beiden Messungsreihen Aufschluss, die gewöhnlich (vgl. p. 285) nach der Absorption angestellt wurden. Aus ihnen ergeben sich jedesmal zwei Werthe für den Absorptionscoefficienten, die, von den

Ablesungsfehlern abgesehen, gleich sein mussten, da die Temperaturänderung zwischen den beiden Messungen zu klein war, um einen merklichen Einfluss auf die Grösse des Absorptionscoefficienten auszuüben. Thatsächlich überstiegen die Unterschiede zwischen den beiden für das absorbirte Gasvolumen (also die Klammergrösse in der Formel (2)) gefundenen Werthen nur bei einem Sechstel der Versuche 0,01 ccm; d. h. da W ungefähr 570 ccm war und vom Liter Wasser rund 20 ccm absorbirt werden, etwa 0,1 Proc. vom Absorptionscoefficienten des Wassers. Die grösste Differenz war 0,04 ccm.

Diese Differenzen würden die Grössenordnung der Versuchsfehler angeben, wenn nur die Messungsfehler eine Rolle spielten. Dass noch andere Fehlerquellen vorhanden waren, zeigen folgende sechs Versuche mit *Wasser*, die zur Aufklärung in dieser Richtung angestellt wurden.

Tabelle I enthält die zur Temperatur t gehörigen Absorptionscoefficienten nach Timofejew[1]) und Winkler[2]), dann die von mir gefundenen Werthe. Deren Umrechnung auf 15° (Columne 6) geschah nach dem Mittel der Angaben von Timofejew und Winkler. d ist die Differenz der β_{15} gegen ihren Mittelwerth.

Tabelle I.

1893	t	β_t Tim.	β_t Wink.	β_t St.	β_{15}	$d \cdot 10^5$
April 22.	13,41°	0,01926	0,01905	0,01924	0,01901	+ 18
Juni 22.	17,52°	0,01869	0,01850	0,01836	0,01870	− 13
Oct. 31.	13,35°	0,01927	0,01906	0,01914	0,01890	+ 7
Nov. 7.	13,77°	0,01921	0,01900	0,01892	0,01874	− 9
„ 18.	13,40°	0,01926	0,01905	0,01902	0,01879	− 4
„ 20.	12,10°	0,01945	0,01924	0,01926	0,01885	+ 2
					Mittel: 0,01883	± 11

Timofejew gibt als Absorptionscoefficient bei 15° 0,01903, Winkler 0,01883 an. Mit letzterem fällt also mein Mittelwerth zufällig genau zusammen.[3])

1) l. c. p. 147.

2) l. c. p. 99.

3) Die Winkler'sche Zahl scheint mir auch an sich mehr Zutrauen zu verdienen, da sein Apparat — welcher für mich leider wegen der Verunreinigung des Quecksilbers und der Schwierigkeit des Füllens unbrauchbar war — grosse Vorzüge hat, und da ferner Winkler zwei

Die mittlere Abweichung in meinen Versuchen ist $\pm 0{,}00011$ oder $^1/_2$ Proc. von β. Man sieht, wie die Abweichungen nach den beiden Erstlingsversuchen — infolge einiger kleiner Verbesserungen der Arbeitsmethode und hauptsächlich wohl infolge der mit der grösseren Uebung verminderten Versuchsdauer — merklich kleiner wurden.

Woher dieselben rühren, vermag ich nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Der benutzte Wasserstoff kann wohl nur durch Luft merklich verunreinigt gewesen sein. Und bei der geringen Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten von Luft und Wasserstoff — nach Bunsen ist derselbe für Luft 0,0180 — machen selbst einige Volumprocente Luft keinen merklichen Fehler.

Eher mag die Füllung mit Flüssigkeit zu einem Fehler Veranlassung gegeben haben. Das Auskochen dürfte genügend weit getrieben worden sein, da eine Verlängerung desselben keine bemerkbare Aenderung hervorbrachte. Aber es ist nicht unmöglich, dass bei der Berührung mit dem Schlauch die ausgekochte Flüssigkeit etwas von dem in ihm absorbirten Gas aufnahm. Vielleicht waren auch im Absorptionsgefäss dem Dampfe noch Spuren von Luft beigemengt, die zum Theil während des Einströmens der Flüssigkeit absorbirt wurden.

Während diese Einflüsse den Werth des Absorptionscoefficienten nur herabgedrückt haben können, wirkten in der entgegengesetzten Richtung kleine Undichtheiten. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes viel grösser ist als die der Luft, so musste, auch wenn der Druck im Innern des Apparates etwas kleiner als aussen war, die Diffusion nach aussen immer vorherrschen, die Wasserstoffmenge also abnehmen, V zu klein, also β zu gross werden.

Allerdings wurden derartige Undichtheiten nie bemerkt, obwohl der Apparat öfters unter beträchtlichem Druck (20 bis 30 cm Quecksilber gegen höchstens 10 mm bei den Versuchen) längere Zeit beobachtet wurde.[1]) Vielleicht kam aber doch

---

Füllungen mit sehr nahe übereinstimmenden Resultaten gemacht hat, während Timofejew nur eine Versuchsreihe ausgeführt zu haben scheint.

1) Grössere Undichtheiten, die auch während des Versuches durch ein fortwährendes Wandern des Quecksilbers im Messgefäss sich leicht

durch die Erschütterung beim Schütteln oder während des Drehens des Hahnes *b*, das ja des öfteren zwischen dem Schütteln ausgeführt werden musste, eine geringe Diffusion zu Stande.

Dass die in das getheilte Fläschchen abgelassene Lösung während der kurzen Zeit des Ausfliessens Wasserstoff absorbirt habe, ist bei der Höhe des Absorptionsgefässes unwahrscheinlich.

Resultate.

Untersucht wurden: KCl, KNO_3, K_2CO_3, NaCl, $NaNO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, LiCl, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und Rohrzucker.[1])

Es wurden im allgemeinen die käuflichen chemisch reinen Salze benutzt, nur $ZnSO_4$ wurde umkrystallisirt. Leider schied sich trotz Filtriren der Lösung noch in dem Absorptionsgefäss basisches Salz aus, allerdings in sehr geringer Menge, so dass kein merklicher Fehler, etwa durch Veränderung des Volumens der Lösung, entstehen konnte. Das benutzte $AlCl_3$ enthielt etwas Thonerde, die durch Filtriren entfernt wurde; ausserdem freies Chlor, welches durch das Auskochen verjagt wurde; ferner wohl freie Salzsäure und Spuren von Eisen.

Gewöhnlich war die concentrirteste Lösung, die untersucht wurde, nahezu gesättigt. Bei Na_2SO_4 war sie sogar ziemlich stark übersättigt, hielt sich aber flüssig.

Um die Versuche vergleichbar zu machen, mussten sie von der Beobachtungstemperatur (10,5° bis 19,2°) auf eine gleiche Temperatur (15°) umgerechnet werden. Dies geschah unter der Annahme, dass der Temperaturcoefficient für Wasser und Lösungen derselbe sei. Wie weit diese Annahme zulässig ist, kann nur durch den Versuch entschieden werden. Nach Analogie der Beobachtungen Hamberg's[2]) an Stickstoff und Meerwasser würde ich die daraus für das Intervall von 10° bis 19° erwachsende Ungenauigkeit auf höchstens 2 Proc. des

bemerklich machten, kamen einigemal an einer der Kittungen der Capillare vor und führten zum Abbruch des Versuches.

1) Die Reihenfolge, in der diese Körper untersucht wurden, ist wegen der sich in Tabelle I aussprechenden Zunahme der Genauigkeit nicht ohne Interesse. Sie ist folgende: NaCl, KNO_3, KCl, $ZnSO_4$, $CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $AlCl_3$, $NaNO_3$, Zucker, K_2CO_3, Na_2CO_3, LiCl.

2) l. c. p. 445.

Tabelle IIa.

τ'	b' mm Hg	m' mm Hg	t'_M	v'_M ccm	τ	b mm Hg	m mm Hg	t_M	v_M ccm	v_A ccm
19,2°	751,74	2,57	18,63°	67,13	19,4°	749,18	0,48	18,78°	12,49	49,87
19,3	749,24	5,11	18,87	67,25	19,5	748,75	1,55	18,95	10,68	51,02
19,5	750,06	2,66	18,92	67,43	19,5	752,14	– 1,64	18,94	9,81	50,25
19,6	753,48	3,53	19,09	67,06	19,7	752,12	0,84	19,21	8,66	50,02
19,7	749,11	3,29	19,31	67,11	19,9	747,58	0,75	19,38	7,86	49,83
18,0	741,27	5,28	17,79	69,44	18,6	740,60	– 1,59	17,92	12,60	50,69
17,8	750,65	2,58	17,14	67,31	18,1	749,57	1,33	17,36	9,97	49,85
17,9	745,51	1,72	17,48	69,71	17,5	751,56	1,95	16,96	10,54	50,03
18,3	753,38	4,61	17,76	68,33	18,3	756,30	– 0,76	17,76	8,75	50,54
18,4	755,10	4,54	17,83	68,08	18,4	754,01	1,01	17,93	9,15	49,43
13,6	752,58	– 3,36	13,52	67,23	13,6	751,92	2,68	13,58	15,72	49,93
14,0	752,63	0,02	12,98	67,41	13,6	752,51	1,97	13,22	15,70	49,76
13,4	750,91	1,83	13,02	67,52	13,5	750,46	1,65	13,12	14,93	49,77
13,5	756,90	1,51	12,77	67,50	13,4	757,27	2,06	12,96	12,73	50,03
12,4	757,59	0,81	11,39	67,46	13,6	756,96	1,77	11,79	9,22	51,09
14,2	753,58	0,87	12,39	67,46	14,0	752,30	1,14	12,73	8,53	49,93
12,7	755,77	– 7,05	11,59	67,08	12,6	755,86	– 3,36	11,84	6,33	50,39
13,9	750,73	– 2,33	13,53	67,98	14,4	747,45	– 3,20	13,64	14,35	50,45
13,7	745,10	– 2,85	12,81	68,79	14,4	743,70	– 1,73	13,41	11,91	51,49
14,2	748,15	– 1,42	13,80	68,19	14,4	746,97	– 1,64	13,97	10,28	51,28
14,1	753,13	– 7,14	13,65	68,60	13,9	754,24	– 7,90	13,61	6,93	52,32
17,6	757,10	– 7,10	17,28	67,14	17,8	756,30	– 1,16	17,36	12,95	50,26
17,5	756,30	1,55	17,36	67,61	17,9	755,21	0,90	17,44	12,82	50,18
17,9	753,80	0,23	17,46	67,53	18,1	753,20	1,52	17,52	11,25	49,97
18,2	754,98	0,02	17,66	67,52	18,3	755,16	0,06	17,73	9,22	50,16
18,3	756,55	0,70	17,78	67,57	18,4	756,03	0,69	17,88	5,63	52,55
15,2	744,04	– 1,85	13,35	67,31	14,1	743,75	– 0,72	13,58	12,65	49,40
12,1	751,02	1,07	12,22	67,46	11,5	750,95	2,40	12,11	10,81	49,90
11,5	742,18	0,56	11,84	67,44	12,3	739,85	3,04	11,70	8,93	50,07
14,4	751,31	0,40	12,56	67,47	14,6	750,71	0,73	12,75	7,96	49,45
19,0	754,49	1,44	18,49	67,49	19,2	755,06	1,76	18,57	12,45	50,33
19,1	751,07	7,12	18,66	67,72	19,5	750,07	3,66	18,68	11,23	49,51
18,8	752,10	0,52	18,60	67,41	19,2	752,06	0,57	18,68	7,58	50,86
14,9	748,23	– 10,97	13,36	66,97	14,2	748,00	– 2,95	13,47	9,62	50,43
13,4	759,76	– 1,29	13,18	67,37	13,5	759,20	– 2,77	13,21	9,37	49,72
11,2	757,07	– 0,51	10,87	67,41	11,7	756,08	0,57	11,07	7,58	49,88
18,9	753,86	– 1,62	18,29	69,06	18,7	753,38	2,99	18,34	15,53	50,15
18,2	749,17	0,71	17,67	67,46	18,0	749,60	0,20	17,74	13,05	49,65
17,5	752,52	0,33	17,37	67,80	17,6	752,22	0,98	17,40	10,17	50,71
17,5	753,03	0,86	17,15	67,51	17,4	752,80	2,02	17,18	7,70	50,81

Tabelle IIb.

	s_ϑ	ϑ	p Proc.	M g-Mol./Liter	t	β_t	β_{15}	Φ
						0,0	0,0	0,0
	1,1565	15°	22,92	3,554	18,62°	0869	0892	0279
	1,1294		19,21	2,909	18,82	0985	1012	0299
KCl	1,0794		12,13	1,755	18,71	1246	1279	0344
	1,0480		7,48	1,051	19,00	1447	1489	0375
	1,0240		3,83	0,526	19,23	1618	1667	0411
	1,1460	15	21,46	2,430	17,81	1157	1180	0289
	1,1101		16,59	1,820	17,27	1290	1311	0314
KNO_3	1,0936		14,26	1,541	16,81	1373	1391	0319
	1,0539		8,44	0,879	17,58	1531	1559	0369
	1,0295		4,73	0,482	17,82	1650	1683	0415
	1,4395	15	41,81	4,352	13,17	0162	0160	0396
	1,3112		30,99	2,939	12,77	0290	0285	0544
	1,2353		24,13	2,156	12,62	0470	0462	0659
K_2CO_3	1,1555		16,47	1,376	12,51	0775	0761	0815
	1,0807		8,83	0,690	11,32	1216	1183	1014
	1,0405		4,53	0,341	12,29	1532	1501	1121
	1,0248		2,82	0,209	11,23	1675	1628	1220
	1,1817	15	23,84	4,815	13,48	0602	0595	0268
NaCl	1,1088		14,78	2,801	13,17	0938	0925	0342
	1,0807		11,09	2,049	13,80	1140	1130	0367
	1,0315		4,47	0,825	13,56	1565	1548	0406
	1,2963	18	37.43	5.711	17,27	0568	0578	0229
	1,2099		27,95	3,980	17,36	0797	0810	0270
$NaNO_3$	1,1417		19,77	2,656	17,40	1034	1052	0313
	1,0765		11,16	1,413	17,65	1345	1370	0363
	1,0367		5,57	0,679	17,80	1572	1603	0412
	1,1213	15	11,53	1,218	13,07	0851	0839	0857
Na_2CO_3	1,0835		8,02	0,819	12,08	1106	1082	0978
	1,0457		4,64	0,438	11,61	1420	1385	1138
	1,0217		2,15	0,207	11,94	1677	1639	1179
	1,1608	18	16,69	1,364	18,41	0757	0775	0812
Na_2SO_4	1,0768	15	8,42	0,638	18,57	1223	1254	0986
	1,0412		4,58	0,335	18,51	1482	1519	1087
	1,0843	15	14,63	3,734	12,77	1006	0990	0239
LiCl	1,0416		7,34	1,800	12,40	1396	1370	0285
	1,0192		3,48	0,835	10,47	1676	1619	0316
	1,2679	15	23,76	2,501	18,26	0487	0499	0553
	1,1805		16,64	1,631	17,55	0783	0797	0666
$MgSO_4$	1,1064		10,19	0,936	17,30	1140	1159	0774
	1,0503		4,97	0,433	17,10	1479	1501	0882

Tabelle IIa.

τ'	b' mmHg	m' mm Hg	t'_M	v'_M ccm	τ	b mmHg	m mm Hg	t_M	v_M ccm	v_A ccm
18,9	746,37	2,14	18,59	68,56	19,3	745,74	1,46	18,71	13,53	51,63
18,7	750,87	1,64	18,22	68,09	19,1	750,86	1,45	18,36	13,06	49,39
18,7	753,48	0,68	18,13	67,35	18,5	753,14	− 0,11	18,13	9,21	51,26
18,3	752,61	− 1,12	18,01	67,12	18,4	752,80	0,63	17,95	7,68	50,16
18,1	750,49	− 0,63	17,74	67,75	18,6	749,88	0,14	17,80	13,72	50,94
18,4	748,31	2,90	17,79	67,68	18,6	746,86	0,38	17,93	14,79	49,66
18,6	749,68	− 3,00	18,07	67,10	19,0	749,02	0,94	18,18	11,58	50,26
18,7	751,96	− 4,56	18,41	67,32	19,3	751,15	− 1,45	18,53	10,21	50,17
18,5	755,58	−17,65	18,16	67,74	18,6	753,78	−12,72	18,25	9,01	49,79
19,6	751,85	4,36	18,44	67,91	19,3	751,26	3,47	18,66	9,01	49,51
17,5	755,83	− 5,37	17,20	67,18	17,7	755,38	− 2,94	17,30	12,91	50,90
17,5	754,37	1,83	17,23	67,58	17,8	753,77	2,15	17,29	12,25	50,21
17,7	751,02	− 0,40	17,26	67,16	17,6	749,27	− 0,32	17,36	9,48	50,70
17,8	752,09	− 0,88	17,46	67,39	17,7	751,47	0,69	17,50	8,00	50,49
14,8	753,24	− 3,38	13,89	67,20	14,7	753,35	− 1,73	14,10	9,66	52,00
14,7	751,40	− 0,04	14,48	67,67	15,1	750,91	− 0,28	14,58	10,35	49,64
15,1	747,07	4,66	14,38	67,62	15,3	746,84	2,68	14,46	7,99	50,39

Absorptionscoefficienten schätzen. Jedenfalls verschwindet die Abweichung von der Proportionalität innerhalb der Versuchsreihen für die einzelnen Salze, da bei diesen die Temperaturdifferenzen nur in einem Falle 2° übersteigen.

In *Tabelle IIa* sind die Beobachtungen, in *Tabelle IIb* die Resultate der Versuche aufgezeichnet. In IIa sind angegeben Barometer- (b' und b) und Manometerstand (m' und m), ferner Gasvolumen (v'_M und v_M) und Temperatur (t'_M und t_M) im Messgefäss und die Temperatur (τ' und τ) in der Umgebung der Capillare vor und nach der Absorption, endlich das Gasvolumen (v_A) im Absorptionsgefäss. Aus diesem ergiebt sich das Flüssigkeitsvolumen ($W = 616{,}9$ ccm $- v_A$). Die Temperaturen des Wasserstoffes während der Füllung sowie des Barometers sind weggelassen, da sie sich von t'_M resp. τ' und τ immer nur wenig unterschieden. Das Volumen der Capillare war bei den Versuchen mit NaCl 2,8 ccm, sonst 7,9 ccm, die zu v_A gehörigen Temperaturen finden sich in IIb unter t.

Die specifischen Gewichte s_0 sind bezogen auf Wasser von 4° und nach den Angaben von Gerlach, eventuell nach

Tabelle IIb.

	s_ϑ	ϑ	p Proc.	M g-Mol./Liter	t	β_t	β_{15}	Φ
						0,0	0,0	0,0
$ZnSO_4$	1,3265	18	26,51	2,180	18,56	0590	0605	0586
	1,1961		17,23	1,277	18,22	0940	0961	0722
	1,1394		12,73	0,899	17,95	1151	1175	0788
	1,0620		6,03	0,397	17,79	1495	1525	0902
$CaCl_2$	1,2470	15	26,34	2,962	17,68	0510	0519	0460
	1,2150		23,33	2,556	17,84	0606	0619	0495
	1,1568		17,52	1,827	18,09	0821	0839	0571
	1,0981		11,33	1,122	18,40	1112	1138	0664
	1,0513		6,10	0,578	18,04	1419	1450	0749
	1,0285		3,47	0,321	18,52	1579	1619	0822
$AlCl_3$	1,2647	15	32,30	3,080	17,14	0525	0533	0438
	1,1589		20,75	1,802	17,28	0860	0874	0560
	1,0914		12,46	1,019	17,30	1190	1210	0660
	1,0488		6,88	0,541	17,46	1460	1486	0734
$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,2184	17,5	47,65	1,699	13,80	0900	0892	0583
	1,1286		30,08	0,993	14,19	1292	1284	0603
	1,0672		16,67	0,520	14,16	1571	1561	0619

eigener Bestimmung bei zwei Temperaturen auf die Temperatur ϑ der für die Bestimmung des Procentgehaltes p benutzten Tabellen, auf 15° (resp. 17,5°) bei denen von Gerlach, auf 18° bei denen von F. Kohlrausch, umgerechnet. M ist der Gehalt in g-Mol./Liter, β_t der bei t^0 gefundene, β_{15} der daraus für 15° berechnete Absorptionscoefficient. $\Phi = (0{,}01883 - \beta_{15})/M$ ist seine „moleculare Erniedrigung“.[1])

Die Zahlen, die sich auf die Messungen nach der Absorption beziehen, sind im allgemeinen Mittel aus zwei Messungsreihen.

In Fig. 5 und 6 sind die Resultate von Tabelle IIb graphisch aufgetragen. Die Abscisse ist jedesmal der Gehalt in g-Mol./Liter, die Ordinate in Fig. 5 der Absorptionscoefficient, in Fig. 6 dessen moleculare Erniedrigung. Weggelassen sind die Curven für $ZnSO_4$ und Na_2CO_3, die zu nahe mit $MgSO_4$ resp. K_2CO_3 zusammenfallen.

1) Für den Absorptionscoefficienten des reinen Wassers ist der oben (p. 289) gegebene Mittelwerth aus meinen Versuchen 0,01883 eingesetzt.

Bei der Betrachtung der Figuren springt, wenn wir zunächst vom Zucker absehen, sofort in die Augen, dass die Curven in zwei Gruppen zerfallen, von denen die eine durch die einwerthigen, die andere durch die mehrwerthigen Salze gebildet wird; und zwar zeigt Fig. 5, dass der Abfall des Absorptionscoefficienten in der zweiten Gruppe etwa doppelt so steil ist wie in der ersten, dass also die beiden Curvenscharen genähert zur Deckung gebracht werden können, wenn statt nach Molecülen nach *Aequivalenten* gerechnet wird.

Eine graphische Darstellung ist dafür nicht mehr möglich, da die Curven zu nahe aneinander rücken würden. Die Resultate der neuen Berechnung sind deshalb in den *Tabellen III und IV* gegeben. In III stehen die für ganze Aequivalente m graphisch interpolirten Absorptionscoefficienten, in IV ebenso die Erniedrigungen φ des Absorptionscoefficienten pro Grammäquivalent. Für φ ist auch der für unendliche Verdünnung extrapolirte Werth, der allerdings wenig sicher ist, angegeben. Geordnet sind hier die Salze nach der Grösse des Absorptionscoefficienten.[1])

Tabelle III.

Absorptionscoefficient β für 15° der Lösungen.

	$m = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LiCl	1883	1574	1325	1121	0949	—	—	—	—	—
KNO_3	—	1524	1276	1076	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{3}AlCl_3$	—	1511	1221	0993	0810	0667	0550	—	—	—
KCl	—	1502	1217	0996	0820	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	1496	1201	0984	0808	0667	0542	—	—	—
$\frac{1}{2}CaCl_2$	—	1493	1195	0958	0780	0635	0510	—	—	—
NaCl	—	1478	1144	0880	0699	0573	—	—	—	—
$\frac{1}{2}MgSO_4$	—	1451	1120	0856	0659	0499	—	—	—	—
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	—	1446	1113	0852	0667	0510	—	—	—	—
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	—	1370	0991	0710	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}K_2CO_3$	—	1338	0967	0700	0508	0372	0273	0206	0172	0158
$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	—	1340	0967	0699	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	—	1280	0731	—	—	—	—	—	—	—

1) Umrechnung auf das Wasser allein: 1 l Lösung enthält die Masse 1000 s g. Hiervon kommen $m\,A$ g (A = Aequ.-Gew.) auf den gelösten Körper, also $(1000\,s - m\,A)$ g auf das Wasser. Will man die Absorption auf dieses beziehen, so hat man daher die Zahlen β und φ mit $1000\,s/1000\,s - m\,A$ zu multipliciren. Diese Umrechnung wurde für einige Salze ausgeführt; doch fanden sich keine einfacheren Beziehungen, als bei der im Text gegebenen Rechnungsweise.

Tabelle IV.

Aequivalent-Depression φ des Absorptionscoefficienten. $\varphi = \frac{0{,}01883 - \beta}{m}$.

	$m = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LiCl	36	309	279	254	233	—	—	—	—	—
KNO_3	47	359	303	269	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ $AlCl_3$	44	372	331	297	268	243	222	—	—	—
KCl	46	381	333	296	266	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	47	387	341	300	269	243	223	—	—	—
$\frac{1}{2}$ $CaCl_2$	46	390	344	308	276	250	229	—	—	—
NaCl	46	405	369	334	296	262	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ $MgSO_4$	52	432	381	342	306	277	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$	52	437	385	344	304	275	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	62	513	446	391	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ K_2CO_3	66	545	458	394	344	302	268	239	214	192
$\frac{1}{2}$ Na_2CO_3	66	543	458	395	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	63	603	576	—	—	—	—	—	—	—

Die moleculare Depression der Absorption ist bei *Chloraluminium* fast ebenso gross wie bei den zweiwerthigen Verbindungen. Des bequemeren Vergleiches wegen wurde auch dieses Salz mit dem halben Moleculargewicht in die Tabellen eingeführt.

Jetzt ist an die Stelle der Lücke zwischen den einwerthigen und mehrwerthigen Salzen eine Vermischung beider Klassen getreten, und es findet sich nirgends mehr ein auffallender Sprung zwischen zwei in den Tabellen aufeinanderfolgenden Salzen. Immerhin ist auch bei der Rechnung nach Aequivalenten die Stellung der einwerthigen Salze mehr am Anfang, die der zweiwerthigen mehr gegen das Ende der Reihe.

Discussion der Resultate.

Was sich aus dem vorgelegten Material ableiten lässt, besteht aus einer Reihe von empirischen Sätzen.[1])

In erster Linie fällt auf, wie stark die Erscheinungen bei Zucker von dem abweichen, was für die Salze gefunden

1) Soweit es möglich ist, werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen Setschenow's über die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen herangezogen. Von den — p. 277 citirten — Arbeiten war mir leider gerade von derjenigen, die Setschenow's Zahlenmaterial ausführlich enthält (Nouv. Mém. Soc. Nat. Moscou **15**) nur ein Auszug zugänglich (Zeitschr. für phys. Chem. **4**).

wurde. Beinahe geradlinig durchschneidet seine Absorptionscurve die stark gekrümmten der anderen Körper.

Bemerkenswerth ist ferner das — innerhalb der Fehlergrenzen vollkommene — Zusammenfallen von Magnesium- mit Zinksulfat und von Kalium- mit Natriumcarbonat.[1]) Besonders für die beiden kohlensauren Salze ist dies auffallend, weil die beiden anderen untersuchten Paare von Kali- und Natronsalzen ein ganz anderes Resultat geben.

Tabelle V.

m	$(\beta_{KNO_3} - \beta_{NaNO_3})\,10^5$	$(\beta_{KCl} - \beta_{NaCl})\,10^5$	d
1	28	24	+ 4
2	75	73	+ 2
3	92	116	− 24

Man sieht, dass zwischen den Nitraten wie zwischen den Chloriden nicht allein ganz erhebliche Differenzen vorhanden sind, sondern dass sogar die beiden Differenzenreihen sich wenig voneinander unterscheiden, dass also hier die Absorptionscoefficienten sich „additiv" aus zwei der Säure resp. Base angehörenden Componenten zusammenzusetzen scheinen.[2])

Eine genaue Formel zur Berechnung der Absorptionscoefficienten habe ich nicht aufzustellen gesucht. Eine gewisse Annäherung gibt auch hier die von Setschenow[3]) für die Kohlensäureabsorption aufgestellte Gleichung: $\beta = \beta_0 e^{-km}$, in

1) $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ verhalten sich auch der Kohlensäure gegenüber sehr nahe gleich. Ausserdem sind für dieses Gas noch einige Paare chemisch und absorptiometrisch ähnlicher Salze festgestellt (z. B. $CaCl_2$ und $BaCl_2$, KCl und KBr). Die Carbonate als Salze einer schwachen Säure kommen hier nicht in Betracht (vgl. Zeitschr. für phys. Chem. **4.** p. 122).

2) Auch dies scheint ebenso für Kohlensäure zu gelten. Nach Setschenow (Mém. Pét. **22.** Nr. 6. p. 55) sind ihre Absorptionscoefficienten für dieselben Salze in Lösungen, die 1 Grammmolecül in 500 g Lösung enthalten (bei 22,4° für die Kali-, bei 21,7° für die Natronsalze):

KNO_3	$NaNO_3$	d	KCl	NaCl	d
0,641	0,551	0,090	0,589	0,489	0,100

3) Setschenow, Mém. Pét. **34.** Nr. 3. p. 9.

der k für jedes Salz eine Constante, β_0 der Absorptionscoefficient des Wassers ist, β und m die frühere Bedeutung haben. Jedoch ist im allgemeinen der Abfall anfangs bei den empirischen Curven steiler als bei den berechneten, im Gegensatz zu dem, was Setschenow für Kohlensäure gefunden hat, dass dort die berechnete Curve die steilere ist.

Trotz dieses Unterschiedes ist ein Zusammenhang zwischen den Absorptionscoefficienten für Kohlensäure und denen für Wasserstoff nicht zu verkennen. In der folgenden *Tabelle VI* ist für eine Reihe von Salzlösungen das Verhältniss ihrer Absorptionscoefficienten zu dem des reinen Wassers für Kohlensäure (β'/β_0') und für Wasserstoff (β/β_0) angegeben. Die Zahlen für die Kohlensäure (sie beziehen sich auf 15,2°) sind den Angaben Setschenow's[1]) entnommen, und zwar sind unter den von ihm untersuchten Concentrationen jedesmal die ausgewählt, welche den Normallösungen am nächsten kommen. Die Werthe für den Wasserstoff sind wieder graphisch interpolirt.

Tabelle VI.

	m	$\frac{\beta'}{\beta_0'}$	$\frac{\beta}{\beta_0}$	$d \cdot 10^3$
LiCl	1,18	0,808	0,807	+ 1
KCl	1,26	0,819	0,755	+ 64
$NaNO_3$	1,22	0,795	0,757	+ 38
NaCl	1,08	0,778	0,766	+ 12
$\frac{1}{2}MgSO_4$	1,31	0,669	0,714	− 45
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	0,83	0,783	0,799	− 16
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	1,00	0,700	0,728	− 28

Wenn man die grosse Verschiedenheit in den absoluten Werthen der Absorptionscoefficienten bedenkt, so ist sehr beachtenswerth, wie nahe sich ihre relativen Werthe kommen. Im allgemeinen ist auch die Ordnung der Salze nach der Grösse ihrer Absorptionscoefficienten hier wie dort dieselbe.

Es gilt also beim Wasserstoff dasselbe, was Setschenow[2]) für Kohlensäure gefunden hat, dass bei gleicher Base und äquivalentem Gehalt der Absorptionscoefficient der Nitrate am grössten ist, dass hierauf die Chloride und dann die Sul-

1) Setschenow, A. Ch. Ph. **25**. p. 236 u. 252.
2) Setschenow, Mém. Pét. **22**. Nr. 6. p. 56.

fate folgen. Nur sind für den Wasserstoff noch die Carbonate an die letzte Stelle zu setzen, die bei der Kohlensäure, mit der sie saure Salze bilden, nicht in Betracht kommen konnten.

Bei beiden Gasen ist ferner bei gleicher Säure der Absorptionscoefficient für die Kalisalze grösser als für die Natronsalze. Ein Unterschied besteht nur beim Chlorlithium. Für Kohlensäure ist sein Absorptionscoefficient wenig kleiner als der des Chlorkaliums, während er für den Wasserstoff bedeutend grösser als dieser gefunden wurde.

Eine *theoretische Begründung* für die vorliegenden Erscheinungen zu finden, ist mir nicht gelungen. Ich möchte auch bezweifeln, dass eine solche mit den heutigen Hülfsmitteln der physikalischen Chemie möglich ist. Gänzlich versagt jedenfalls der Versuch, die Gasabsorption unter die für die gewöhnliche Löslichkeit von Nernst[1]) aufgestellte Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Körper zu stellen. Zum Beweis dafür brauche ich nur folgende Stelle aus der Abhandlung Nernst's anzuführen:

„Wir haben zu erwarten, dass die Löslichkeit eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel sich nicht ändert, wenn wir im letzteren einen zweiten Körper, dessen Molekeln nicht auf die des ersteren reagiren, in nicht zu grosser Concentration auflösen. Thatsächlich finden wir diese Regel in der Mehrzahl der Fälle bestätigt, und wo sie scheinbar eine Ausnahme erleidet, liegt die Annahme einer chemischen Wechselwirkung nahe."

Die Bedingung der „nicht zu grossen Concentration" ist vielleicht bei den vorliegenden Versuchen nicht hinreichend erfüllt. Aber nicht nur ist die Verringerung der Löslichkeit des Gases durch die Anwesenheit des Salzes überhaupt zu gross, um aus einer Abweichung von einfachen Gesetzen verdünnter Lösungen erklärt werden zu können, sondern es zeigen auch die Curven für die moleculare Erniedrigung (Fig. 6) zweifellos, dass wir für geringe Concentrationen grössere, nicht verschwindende moleculare Erniedrigungen zu erwarten haben.

Eine zweite Gültigkeitsbedingung der Nernst'schen Ableitungen, die nicht in den citirten Sätzen, aber an anderer

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 4. p. 372. 1889.

Stelle seiner Arbeit angegeben ist, die Bedingung der geringen Löslichkeit des Körpers, für den dieselbe untersucht werden soll, also in unserem Falle des Wasserstoffes, ist für diesen durchaus erfüllt. Denn bei 15° und unter Atmosphärendruck absorbirt ein Liter Wasser 1,69 mg Wasserstoff.

Es bliebe also nur der Ausweg eine „chemische Wechselwirkung" anzunehmen und damit zum mindesten auf eine *quantitative* Erklärung der Erscheinungen zu verzichten.

Darauf, dass die Eigenthümlichkeiten der Salze hier in Betracht kommen, die unter dem Namen der electrolytischen Dissociation zusammengefasst werden, deutet die von dem Charakter der anderen Absorptionscurven durchaus abweichende Beschaffenheit der Curve für die Zuckerlösungen, ausserdem das additive Verhalten der Alkalinitrate und -Chloride. Ein Einfluss des Dissociationsgrades kommt jedenfalls in der Reihenfolge der Salze nicht zum Vorschein. Denn während zu Beginn der Reihe die weitgehend dissociirten Alkalisalze, am Ende der Nichtelectrolyt Zucker stehen, gehen die Sulfate der zweiwerthigen Metalle den stärker dissociirten Alkalisulfaten und -Carbonaten voraus.

Auch auf eine Wirksamkeit des Moleculargewichtes lässt die Stellung von Chlorlithium und Zucker nicht schliessen. Denn sonst ist von einer solchen nichts wahrzunehmen, und die entgegengesetzte Reihenfolge von Kalium und Natrium spricht sehr gegen sie.

Ein Einfluss des Krystallwassergehaltes der festen Salze ist jedenfalls nach den für K_2CO_3 und Na_2CO_3 gefundenen Werthen auch für die concentrirtesten Lösungen durchaus unwahrscheinlich.

Von deutlichem Einfluss auf den Absorptionscoefficienten einer Lösung ist von den Eigenschaften des gelösten Salzes nur seine Werthigkeit. In Betracht kommt in den untersuchten Beispielen nicht das Molecular-, sondern das Aequivalentgewicht.

5. *Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen; von W. Kawalki.*

(Fortsetzung und Schluss.)

Die Versuche.

Die Versuche sind auf den folgenden Seiten zunächst nach der Reihenfolge geordnet, in der die einzelnen Substanzen untersucht wurden. Innerhalb der Reihe der mit derselben Substanz angestellten Versuche sind zuerst immer die alkoholischen Lösungen aufgeführt, beginnend mit den grössten Concentrationen, die zur Anwendung kamen. Da die Salze sich sehr langsam lösten, kann nicht sicher behauptet werden, ob immer auch eine völlig gesättigte Lösung untersucht worden ist. Nur für KJ und NaAc wird wohl die Sättigungsgrenze erreicht sein, da diese Salze wegen ihrer besonders geringen Löslichkeit unter Erwärmen so lange der Lösung unterworfen wurden, dass beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder Salz abschied.

Es schliessen sich an die alkoholischen Lösungen eines jeden Salzes die untersuchten wässerigen Lösungen ebendesselben. Das für dieselben angewendete Verfahren war im wesentlichen mit dem für die alkoholischen Lösungen übereinstimmend, nur konnten die Vorsichtsmaassregeln, die auf ein ängstliches Fernhalten der Luftfeuchtigkeit gerichtet waren, in Fortfall kommen; auch durfte der Hahn der Pipette gefettet werden. Diese letzteren Untersuchungen sind weniger zahlreich, da für die vorliegende Arbeit es nur darauf ankam, über die Grösse der Aenderung der für die Diffusionsfähigkeit in Wasser beobachtbaren Werthe in den betrachteten Grenzen der Concentrationsunterschiede zu orientiren.

In der folgenden Aufführung der einzelnen Versuche ist zunächst für einen jeden die Bezeichnung des benutzten Apparates angegeben; dann unter

v in Kubikcentimetern das Volumen der verwendeten Lösung, zugleich also dasjenige des von den beiden Marken begrenzten Theiles der Pipette; unter

h in Centimetern die halbe mittlere Höhe der einzelnen Schichten; unter

T in Celsius-Graden die mittlere Temperatur des Versuches; unter

S in Grammen die Salzmenge, wie dieselben sich als Summe der Rückstände aus den vier Schichten ergab; unter

S' die aus der analysirten Controllösung für dasselbe v berechnete Salzmenge; aus S und v ist m die Anzahl der Grammmolecüle pro Liter der verwendeten Lösung berechnet worden;

v' in Kubikcentimetern ist das durch Verdunsten des Alkohols resp. durch Versuchsfehler entstandene Volumen des Fehlbetrages, der beim Verdrängen der IV. Schicht sich aufzeigte.

In den folgenden vier Zeilen sind untereinander als erste Columne s in Grammen die Salzmengen angegeben, die am Schlusse des Versuches durch Abdampfen ermittelt waren; in der zweiten Columne steht als

d in Einheiten der letzten Decimale von s die mit Rücksicht auf v' nothwendigen Correctionen; unter

s' die corrigirten Salzmengen; unter s'' dieselben auf die Gesammtsumme 10 000 erweitert; unter

h^2/kt die aus der obigen Tabelle für die einzelnen s' entnommenen Werthe dieses Arguments, die durch Interpolation erhalten wurden; unter

t in Tagen die Diffusionsdauer für die einzelnen Schichten; unter

k die aus h, t und h^2/kt berechneten Werthe für die k der einzelnen Schichten; unter

p die diesen Werthen beizulegenden Gewichte, wie sie die Tabelle als Differenz der Salzmengen für die beiden aufeinanderfolgenden Argumente h^2/kt der Tabelle, die das entnommene h^2/kt einschliessen, ergab; unter

kp das Product aus diesen beiden Grössen der letzten Columnen. In der folgenden Zeile ist zunächst für k das arithmetische Mittel in ( ) angegeben und dann noch der Werth als $\Sigma kp/\Sigma p$ berechnet.

I. NaJ in Alkohol (= 149,91)

1. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}99°$
$S = 0{,}7398$ g $S' = 0{,}7393$ g $m = 0{,}222$ $v' = 0{,}442$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0243	− 11	0,0232	314	0,3082	4,970	0,360	112	40,33
II.	0,0904	− 22	0,0882	1192	0,3172	4,990	0,348	140	48,79
III.	0,2411	− 29	0,2382	3220	0,3296	5,011	0,334	29	9,68
IV.	0,3840	+ 62	0,3902	5274	0,3149	5,011	0,350	249	87,04

$$k\,(= 0{,}348) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}351.$$

2. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 7{,}26°$
$S = 0{,}7180$ g $S' = 0{,}7169$ g $m = 0{,}223$ $v' = 0{,}308$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0311	− 9	0,0302	421	0,2680	6,030	0,311	151	46,97
II.	0,0972	− 15	0,0957	1333	0,2754	6,057	0,301	147	44,30
III.	0,2333	− 18	0,2315	3224	[0,2451?]	6,083	—	[19]	—
VI.	0,3564	+ 42	0,3606	5022	0,2738	6,083	0,302	266	80,28

$$k\,(= 0{,}305) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}304.$$

3. Apparat *A.* $v = 15{,}509$ $h = 0{,}5815$ $T = 12{,}99°$
$S = 0{,}4009$ g $S' = 0{,}4004$ g $m = 0{,}172$ $v' = 0{,}235$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0068	− 3	0,0065	161	0,4053	2,142	0,390	58	22,59
II.	0,0355	− 9	0,0346	863	0,4418	2,184	0,351	118	41,35
III.	0,1261	− 15	0,1246	3108	0,4680	2,215	0,326	60	19,57
VI.	0,2325	+ 27	0,2352	5868	0,4397	2,215	0,347	214	74,30

$$k\,(= 0{,}354) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}351.$$

4. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 13{,}52°$
$S = 0{,}3432$ g $S' = 0{,}3427$ g $m = 0{,}107$ $v' = 0{,}652$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0191	− 11	0,0180	524	0,2407	5,665	0,369	151	55,67
II	0,0500	− 14	0,0486	1416	0,2533	5,680	0,349	154	53,81
III.	0,1126	− 16	0,1110	3234	0,2662	5,701	0,331	19	6,29
VI.	0,1615	+ 41	0,1656	4826	0,2458	5,701	0,359	285	102,24

$$k\,(= 0{,}352) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}358.$$

5. Apparat *A.* $v = 15{,}509$ $h = 0{,}5815$ $T = 13{,}72°$
$S = 0{,}2025$ g $S' = 0{,}2034$ g $m = 0{,}087$ $v' = 0{,}356$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0089	− 4	0,0085	420	0,2683	3,292	0,383	151	57,81
II.	0,0275	− 7	0,0268	1324	0,2780	3,319	0,366	147	53,87
III.	0,0674	− 8	0,0666	3289	—	—	—	—	—
IV.	0,0987	+ 19	0,1006	4967	0,2656	3,361	0,379	285	107,95

$$k\,(= 0{,}376) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}377.$$

I'. NaJ in Wasser.

(Parallelversuche 6 und 7.)

6. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 12{,}73°$

$S = 0{,}6341$ g $S' = 0{,}6339$ g $m = 0{,}241$

	s	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0219	345	0,2962	1,604	0,936	112	104,9
II.	0,0812	1280	0,2910	1,615	0,947	147	139,2
III.	0,2045	3225	0,3216	1,626	0,851	29	24,7
IV.	0,3265	5150	0,2946	1,626	0,929	266	247,1

$$k\,(= 0{,}916) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}931.$$

7. Apparat *D*. $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 12{,}73°$

$S = 0{,}7432$ g $S' = 0{,}7429$ g $m = 0{,}241$

I.	0,0272	366	0,2881	1,603	0,957	112	107,2
II.	0,0952	1281	0,2907	1,617	0,941	147	138,2
III.	0,2387	3212	?	1,630	—	—	—
IV.	0,3821	5141	0,2931	1,630	0,925	266	246,1

$$k\,(= 0{,}941) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}936.$$

(Parallelversuche 8 und 9.)

8. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}65°$

$S = 0{,}2269$ g $S' = 0{,}2286$ g $m = 0{,}086$

I.	0,0125	551	0,2336	1,879	1,014	151	153,1
II.	0,0332	1463	0,2411	1,891	0,976	154	150,3
III.	0,0723	3187	0,2059	1,902	1,137	45	51,1
IV.	0,1089	4799	0,2420	1,902	0,967	285	275,6

$$k\,(= 1{,}024) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}992.$$

9. Apparat *D*. $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 13{,}65°$

$S = 0{,}2675$ g $S' = 0{,}2683$ g $m = 0{,}086$

I.	0,0152	568	0,2294	1,883	1,023	192	196,5
II.	0,0394	1473	0,2385	1,897	0,977	154	150,5
III.	0,0857	3204	0,2198	1,911	1,053	45	47,4
IV.	0,1272	4755	0,2359	1,911	0,982	285	279,8

$$k\,(= 1{,}009) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}997.$$

II. LiCl in Alkohol (= 42,483)

10. Apparat *B*. $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 13{,}94°$

$S = 0{,}5183$ g $S' = 0{,}5177$ g $m = 0{,}567$ $v' = 0{,}203$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0058	— 2	0,0056	108	0,4624	4,014	0,271	40	10,83
II.	0,0421	— 8	0,0413	797	0,4729	4,022	0,264	107	28,28
III.	0,1590	—12	0,1578	3045	0,5267	4,031	0,237	64	15,15
IV.	0,3114	+ 22	0,3136	6050	0,4879	4,031	0,256	197	50,35

$$k\,(= 0{,}257) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}256.$$

(Parallelversuche 11 und 12.)

11. Apparat A'. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}10^0$
$S = 0{,}3783$ g $S' = 0{,}3778$ g $m = 0{,}507$ $v' = 0{,}799$ ccm.

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I	0,0065	− 10	0,0055	145	0,4217	4,113	0,256	48	12,30
II.	0,0391	− 27	0,0364	962	0,3991	4,127	0,270	128	34,57
III.	0,1227	− 38	0,1189	3143	0,4329	4,147	0,248	52	12,89
IV.	0,2100	+ 75	0,2175	5750	0,4106	4,147	0,261	214	55,91

$$k\,(= 0{,}259) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}262.$$

12. Apparat B. $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 13{,}10^0$
$S = 0{,}4631$ g $S' = 0{,}4627$ g $m = 0{,}507$ $v' = 0{,}141$ ccm

I.	0,0071	− 1	0,0070	151	0,4151	4,107	0,298	48	14,21
II.	0,0383	− 5	0,0378	816	0,4629	4,128	0,266	107	28,25
III.	0,1418	− 8	0,1410	3045	0,5267	4,148	0,232	64	14,78
IV.	0.2759	+ 14	0,2773	5988	0,4704	4,148	0,260	197	50,94

$$k\,(= 0{,}264) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}262.$$

(Parallelversuche 13 und 14.)

13. Apparat B. $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 12{,}50^0$
$S = 0{,}2988$ g $S' = 0{,}2993$ g $m = 0{,}327$ $v' = 0{,}080$ ccm

I.	0,0047	− 1	0,0046	154	0,4118	4,205	0,293	48	14,07
II.	0,0262	− 1	0,0261	873	0,4373	4,226	0,275	118	32,41
III.	00,921	− 3	0,0918	3072	0,5016	4,252	0,238	60	14,28
IV.	0,1758	+ 5	0,1763	5901	0,4478	4,252	0,267	214	57,06

$$k\,(= 0{,}268) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}268.$$

14. Apparat C. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 12{,}50^0$
$S = 0{,}3090$ g $S' = 0{,}3096$ g $m = 0{,}327$ $v' = 0{,}085$ ccm

I.	0,0039	− 1	0,0038	123	0,4459	4,198	0,295	48	14,14
II.	0,0245	− 1	0,0244	790	0,4765	4,219	0,274	107	29,36
III.	0,0951	− 3	0,0948	3068	0,5053	4,244	0,257	60	15,43
IV.	0,1855	+ 5	0,1860	6019	0,4792	4,244	0,271	197	53,43

$$k\,(= 0{,}274) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}273.$$

15. Apparat C. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}76^0$
$S = 0{,}1513$ g $S' = 0{,}1503$ $m = 0{,}160$ $v' = 0{,}206$ ccm

I.	0,0086	− 1	0,0085	562	0,2306	5,970	0,401	151	60,5
II.	0,0194	− 2	0,0192	1269	0,2942	5,981	0,314	147	46,1
III.	0,0486	− 3	0,0483	3193	0,2108	5,991	0,437	45	19,7
IV.	0,0747	+ 6	0,0753	4976	0,2669	5,991	0,345	285	98,3

$$k\,(= 0{,}374) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}358.$$

16. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 13{,}35°$
$S = 0{,}1440$ g $S' = 0{,}1439$ $m = 0{,}158$ $v' = 0{,}272$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0067	− 2	0,0065	451	0,2574	6,193	0,315	151	47,6
II.	0,0245	− 3	0,0242	1680	0,1893	6,201	0,428	156	66,8
III.	0,0461	− 2	0,0459	3188	0,2067	6,214	0,391	45	17,6
IV.	0,0667	+ 7	0,0674	4681	0,2262	6,214	0,358	305	109,1

$$k\,(= 0{,}373) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}367.$$

II′. LiCl in Wasser.

(Parallelversuche 17 und 18.)

17. Apparat *D.* $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 12{,}60°$
$S = 0{,}4825$ g $S' = 0{,}4816$ $m = 0{,}5510$

I.	0,0167	—	—	346	0,2958	1,810	0,826	112	92,5
II.	0,0575	—	—	1192	0,3172	1,823	0,764	140	107,0
III.	0,1560	—	—	3233	0,2920	1,834	0,825	6	5,0
IV.	0,2523	—	—	5229	0,3074	1,834	0,783	266	208,6

$$k\,(= 0{,}799) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}788.$$

18. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 8{,}89°$
$S = 0{,}5030$ g $S' = 0{,}5022$ $m = 0{,}551$

I.	0,0086	—	—	171	0,3968	1,819	0,697	58	40,4
II.	0,0478	—	—	950	0,4038	1,830	0,680	128	87,1
III.	0,1603	—	—	3188	0,3784	1,841	0,722	35	25,3
IV.	0,2863	—	—	5691	0,3977	1,841	0,687	230	157,9

$$k\,(= 0{,}697) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}689.$$

19. Apparat *A′.* $v = 17{,}870$ $h = 0{,}6751$ $T = 14{,}46°$
$S = 0{,}2103$ g $S' = 0{,}2099$ $m = 0{,}277$

I.	0,0079	—	—	376	0,2843	1,915	0,838	112	93,8
II.	0,0304	—	—	1445	0,2457	1,926	0,962	154	148,1
III.	0,0668	—	—	3177	0,1977	1,937	1,188	45	53,5
IV.	0,1052	—	—	5002	0,2706	1,937	0,868	266	230,9

$$k\,(= 0{,}964) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}912.$$

20. Apparat *A′.* $v = 17{,}870$ $h = 0{,}6751$ $T = 13{,}24°$
$S = 0{,}1751$ g $S' = 0{,}1737$ $m = 0{,}231$

I.	0,0081	—	—	463	0,2569	1,803	0,984	151	148,6
II.	0,0244	—	—	1393	0,2592	1,811	0,971	154	149,5
III.	0,0558	—	—	3187	0,2059	1,817	1,218	45	54,8
IV.	0,0868	—	—	4957	0,2642	1,817	0,949	285	270,6

$$k\,(= 1{,}031) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}982.$$

III. KAc in Alkohol (= 98,15)

21. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 13{,}84°$
$S = 0{,}5488$ g $S' = 0{,}5497$ g $m = 0{,}260$ $v' = 0{,}260$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0214	− 11	0,0203	370	0,2866	5,074	0,346	112	38,72
II.	0,0693	− 19	0,0674	1228	0,3063	5,086	0,323	147	47,43
III.	0,1760	− 26	0,1734	3160	?	5,099	—	—	—
IV.	0,2821	+ 56	0,2877	5242	0,3095	5,099	0,319	266	84,78

$$k\,(= 0{,}327) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}326.$$

22. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 12{,}70°$
$S = 0{,}3964$ g $S' = 0{,}3973$ g $m = 0{,}188$ $v' = 0{,}0871$ ccm

I.	0,0088	− 1	0,0087	219	0,3573	4,029	0,353	86	30,33
II.	0,0403	− 2	0,0401	1012	0,3798	4,045	0,330	128	42,30
III.	0,1260	− 4	0,1256	3169	0,4053	4,063	0,308	35	10,79
IV.	0,2213	+ 7	0,2220	5600	0,3781	4,063	0,330	230	76,00

$$k\,(= 0{,}330) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}333.$$

23. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 14{,}00°$
$S = 0{,}4090$ g $S' = 0{,}4082$ g $m = 0{,}187$ $v' = 0{,}689$ ccm

I.	0,0148	− 9	0,0139	339	0,2986	4,939	0,374	112	41,89
II.	0,0479	− 19	0,0460	1125	0,3395	4,954	0,328	140	45,91
III.	0,1326	− 26	0,1300	3179	0,3912	4,967	0,284	35	9,94
IV.	0,2137	+ 54	0,2191	5357	0.3303	4,967	0,336	249	83,72

$$k\,(= 0{,}331) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}339.$$

24. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 14{,}35°$
$S = 0{,}3649$ g $S' = 0{,}3657$ g $m = 0{,}167$ $v' = 0{,}193$ ccm

I.	0,0194	− 3	0,0191	523	0,2410	5,974	0,383	151	57,85
II.	0,0499	− 4	0,0495	1358	0,2683	5,985	0,343	154	52,90
III.	0,1158	− 6	0,1152	3158	0,1874	5,994	0,491	75	36,83
IV.	0,1798	+ 13	0,1811	4961	0,2648	5,994	0,348	285	99,04

$$k\,(= 0{,}391) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}371.$$

25. Apparat C. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 14{,}00°$
$S = 0{,}2942$ g $S' = 0{,}2953$ g $m = 0{,}135$ $v' = 0{,}147$ ccm

I.	0,0083	− 1	0,0082	279	0,3249	4,040	0,420	86	36,14
II.	0,0297	− 3	0,0294	999	0,3848	4,051	0,354	128	45,29
III.	0,0948	− 4	0,0944	3209	0,3472	4,063	0,391	29	11,34
IV.	0,1614	+ 8	0,1622	5513	0,3594	4,063	0,378	249	94,06

$$k\,(= 0{,}386) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}380.$$

III'. KAc in Wasser.

26. Apparat *A*. $v = 15{,}509$ $h = 0{,}5815$ $T = 14{,}31°$
$S = 0{,}3062$ g $S' = 0{,}3044$ g $m = 0{,}201$

	s	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0373	1218	0,1362	2,724	0,911	149	135,8
II.	0,0574	1875	0,1485	2,751	0,828	80	66,2
III.	0,0948	3096	0,1596	2,776	0,763	48	36,6
IV.	0,1167	3811	0,1348	2,776	0,904	170	153,6

$$k\,(= 0{,}852) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}877.$$

27. Apparat *A*. $v = 15{,}509$ $h = 0{,}5815$ $T = 12{,}60°$
$S = 0{,}1676$ g $S' = 0{,}1671$ g $m = 0{,}110$

I.	0,0213	1271	0,1309	2,809	0,920	149	137,0
II.	0,0340	2029	0,1196	2,830	0,998	66	65,9
III.	0,0516	3078	0,1538	2,842	0,774	48	37,1
IV.	0,0607	3622	0,1193	2,842	0,997	175	174,5

$$k\,(= 0{,}922) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}946.$$

IV. NaAc in Alkohol (= 82,07)

(Parallelversuche 28 und 29.)

28. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 12{,}70°$
$S = 0{,}1754$ g $S' = 0{,}1746$ g $m = 0{,}122$ $v' = 0{,}346$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0076	− 3	0,0073	416	0,2693	4,947	0,334	151	50,56
II.	0,0226	− 5	0,0221	1260	0,2968	4,980	0,302	147	44,42
III.	0,0571	− 7	0,0564	3215	[0,23 od. 0,34?]	—	—	—	—
IV.	0,0881	+15	0,0896	5109	0,2879	4,998	0,310	266	82,54

$$k\,(= 0{,}315) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}314.$$

29. Apparat *C*. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 12{,}70°$
$S = 0{,}2217$ g $S' = 0{,}2207$ g $m = 0{,}122$ $v' = 0{,}170$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0087	− 1	0,0086	388	0,2797	4,967	0,397	112	44,29
II.	0,0222	− 3	0,0219	987	0,3895	4,980	0,284	128	36,28
III.	0,0701	− 3	0,0698	3149	0,4269	4,998	0,259	52	13,40
IV.	0,1207	+ 7	0,1214	5476	0,3525	4,998	0,313	249	77,71

$$k\,(= 0{,}313) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}318.$$

(Parallelversuche 30 und 31.)

30. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}97°$
$S = 0{,}1450$ g $S = 0{,}1461$ g $m = 0{,}101$ $v' = 0{,}209$ ccm

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0054	− 1	0,0053	365	0,2886	4,281	0,360	112	40,33
II.	0,0165	− 3	0,0162	1117	0,3421	4,296	0,303	140	42,38
III.	0,0468	− 3	0,0465	3207	0,3504	4,311	0,295	29	8,54
IV.	0,0763	+ 7	0,0770	5311	0,3218	4,311	0,321	249	79,87

$$k\,(= 0{,}320) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}323.$$

31. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}97°$
$S = 0{,}1859$ g $S' = 0{,}1847$ g $m = 0{,}101$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0050	− 1	0,0049	263	0,3336	4,256	0,389	86	33,41
II.	0,0176	− 2	0,0174	936	0,4091	4,275	0,315	118	37,22
III.	0,0584	− 3	0,0581	3126	0,4502	4,293	0,285	52	14,84
IV.	0,1049	+ 6	0,1055	5675	0,3943	4,293	0.326	230	74,95

$$k\,(= 0{,}329) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}330.$$

IV'. NaAc in Wasser.

32. Apparat *A'.* $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 14{,}01°$
$S = 0{,}1849$ g $S' = 0{,}1844$ g $m = 0{,}128$

I.	0,0067	—	—	362	0,2897	1,991	0,771	112	86,57
II.	0,0227	—	—	1228	0,3063	2,006	0,724	147	106,83
III.	0,0593	—	—	3207	0,2222	2,019	0,969	45	43,52
IV.	0,0962	—	—	5203	0,3032	2,019	0,727	266	192,32

$$k\,(= 0{,}798) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}756.$$

33. Apparat *A'.* $v = 17{,}585$ $h = 0{,}6670$ $T = 14{,}47°$
S = 0,1793 g S' = 0,1806 g $m = 0{,}124$

I.	0,0074	—	—	413	0,2701	2,162	0,762	151	115,0
II.	0,0235	—	—	1311	0,2818	2,172	0,727	147	106,9
III.	0,0568	—	—	3168	0,1919	2,183	1,062	60	63,7
IV.	0,0916	—	—	5108	0,2877	2,183	0,708	266	188,4

$$k\,(= 0{,}815) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}760.$$

V. $\frac{1}{2}(CaN_2O_6)$ in Alkohol (= 82,04).

34. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7090$ $T = 13{,}60°$
$S = 0{,}5446$ g $S' = 0{,}5428$ g $m = 0{,}309$ $v' = 0{,}175$

I.	0,0109	− 3	0,0106	195	0,3763	4,637	0,288	58	16,71
II.	0,0530	− 6	0,0524	962	0,3991	4,661	0,270	128	34,59
III.	0,1721	− 11	0,1710	3140	0,4360	4,681	0,246	52	12,81
IV.	0,3086	+ 20	0,3106	5703	0,4003	4,681	0,268	230	61,70

$$k\,(= 0{,}268) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}269.$$

(Parallelversuche 35 und 36.)

35. Apparat *A'.* $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}16°$
$S = 0{,}3108$ g $S' = 0{,}3101$ g $m = 0{,}215$ $v' = 0{,}215$

I.	0,0092	− 3	0,0089	286	0,3212	4,740	0.292	86	25,13
II.	0,0354	− 5	0,0349	1123	0,3401	4,755	0,275	140	38,52
III.	0,1006	− 9	0,0997	3208	0,3488	4,769	0,268	29	7,75
IV.	0,1656	+ 17	0,1673	5383	0,3352	4,769	0,278	249	69,30

$$k\,(= 0{,}278) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}279.$$

36. Apparat *C*. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}16°$
$S = 0{,}3908$ g $S' = 0{,}3919$ g $m = 0{,}215$ $v' = 0{,}142$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0060	− 1	0,0059	151	0,4151	4,744	0,280	48	13,44
II.	0,0365	− 4	0,0361	924	0,4145	4,761	0,280	118	32,98
III.	0,1239	− 6	0,1233	3155	0,4208	4,776	0,274	52	14,27
IV.	0,2244	+ 11	0,2255	5770	0,4155	4,776	0,278	214	59,48

$$k\,(= 0{,}278) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}278.$$

V'. $\frac{1}{2}(CaN_2O_6)$ in Wasser.

37. Apparat *C*. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}70°$
$S = 0{,}5858$ g $S' = 0{,}5869$ g $m = 0{,}321$

I.	0,0098	—	—	167	0,4002	1,908	0,722	58	41,90
II.	0,0550	—	—	939	0,4080	1,923	0,703	128	89,99
III.	0,1845	—	—	3149	0,4268	1,936	0,668	52	34,70
IV.	0,3365	—	—	5745	0,4094	1,936	0,696	230	160,06

$$k\,(= 0{,}697) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}698.$$

(Parallelversuche 38 und 39.)

38. Apparat *D*. $v = 19{,}067$ $h = 0{,}7140$ $T = 13{,}92°$
$S = 0{,}2172$ g $S' = 0{,}2184$ g $m = 0{,}139$

I.	0,0054	—	—	249	0,3411	2,106	0,710	86	61,0
II.	0,0255	—	—	1174	0,3232	2,114	0,746	140	104,5
III.	0,0703	—	—	3237	—	2,125	—	—	—
IV.	0,1160	—	—	5340	0,3272	2,125	0,733	249	182,6

$$k\,(= 0{,}730) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}733.$$

39. Apparat *C*. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}92°$
$S = 0{,}2533$ g $S' = 0{,}2546$ g $m = 0{,}139$

I.	0,0052	—	—	205	0,3677	2,102	0,714	58	42,4
II.	0,0274	—	—	1082	0,3537	2,111	0,739	140	103,1
III.	0,0811	—	—	3202	0,3583	2,121	0,726	29	21,0
IV.	0,1396	—	—	5511	0,3591	2,121	0,724	249	179,7

$$k = (0{,}726) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}727.$$

VI. KJ in Alkohol (= 165,99).
(Parallelversuche 40 und 41.)

40. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}67°$
$S = 0{,}2606$ g $S' = 0{,}2600$ g $m = 0{,}089$ $v' = 0$

I.	0,0082	—	—	315	0,3078	3,640	0,397	112	44,5
II.	0,0311	—	—	1193	0,3169	3,658	0,384	140	53,7
III.	0,0850	—	—	3262	—	—	—	—	—
IV.	0,1363	—	—	5230	0,3076	3,677	0,393	266	104,6

$$k = (0{,}391) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}392.$$

41. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}67°$
$S = 0{,}3380$ g $S' = 0{,}3391$ g $m = 0{,}091$ $v' = 0{,}207$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0075	− 2	0,0073	216	0,3589	3,647	0,421	86	36,2
II.	0,0370	− 5	0,0365	1080	0,3544	3,667	0,424	140	59,4
III.	0,1070	− 6	0,1064	3148	0,4279	3,683	0,350	52	18,2
IV.	0,1865	+ 13	0,1878	5556	0,3686	3,683	0,406	230	93,4

$$k\,(= 0{,}400) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}408.$$

42. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 12{,}66°$
$S = 0{,}3026$ g $S' = 0{,}3031$ g $m = 0{,}0820$ $v' = 0{,}143$

	s		s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0121	− 1	0,0120	396	0,2766	3,898	0,512	112	57,3
II.	0,0329	− 3	0,0326	1078	0,3550	3,931	0,395	140	55,3
III.	0,0953	− 4	0,0949	3136	0,4400	3,967	0,316	52	16,4
IV.	0,1623	+ 8	0,1631	5390	0,3365	3,967	0,413	249	102,9

$$k\,(= 0{,}409) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}419.$$

VI'. KJ in Wasser.
(Parallelversuche 43 und 44.)

43. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 13{,}11°$
$S = 0{,}2608$ g $S' = 0{,}2596$ g $m = 0{,}0893$

	s	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0264	1012	0,1582	2,174	1,294	139	179,8
II.	0,0471	1806	0,1622	2,189	1,253	78	97,7
III.	0,0817	3133	0,1761	2,200	1,148	38	43,6
IV.	0,1056	4049	0,1564	2,200	1,293	167	215,9

$$k\,(= 1{,}247) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}272.$$

44. Apparat *C.* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}11°$
$S = 0{,}3293$ g $S'' = 0{,}3282$ g $m = 0{,}0893$

I.	0,0233	708	0,2026	2,173	1,253	192	240,6
II.	0,0529	1606	0,2063	2,189	1,221	156	190,5
III.	0,1049	3186	0,2050	2,200	1,223	45	55,0
IV.	0,1482	4500	0,2043	2,200	1,227	305	374,3

$$k\,(= 1{,}231) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}233.$$

VII. $AgNO_3$ in Alkohol (= 169,98).
(Parallelversuche 45 und 46.)

45. Apparat *B.* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 14{,}54°$
$S = 0{,}3802$ g $S' = 0{,}3811$ g $m = 0{,}104$ $v' = 0{,}028$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0077	—	0,0077	202	0,3703	3,696	0,371	58	21,65
II.	0,0379	− 1	0,0378	994	0,3867	3,712	0,354	128	45,27
III.	0,1203	− 1	0,1202	3162	0,4137	3,731	0,329	52	17,10
IV.	0,2143	+ 2	0,2145	5642	0,3872	3,731	0,351	230	80,82

$$k\,(= 0{,}351) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}352.$$

46. Apparat *C* $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 14{,}54°$
$S = 0{,}3939$ g $S' = 0{,}3942$ g $m = 0{,}104$ $v' = 0{,}069$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0064	− 1	0,0063	159	0,4070	3,717	0,364	58	21,15
II.	0,0375	− 2	0,0373	947	0,4050	3,735	0,364	128	46,67
III.	0,1251	− 2	0,1249	3171	0,4025	3,751	0,365	35	12,79
IV.	0,2249	+ 5	0,2254	5723	0,4046	3,751	0,363	230	83,59

$$k\,(= 0{,}364) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}364.$$

(Parallelversuche 47 und 48.)

47. Apparat *B* $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 13{,}43°$
$S = 0{,}2478$ g $S' = 0{,}2469$ g $m = 0{,}0676$ $v' = 0{,}219$

I.	0,0056	− 2	0,0054	218	0,3578	3,871	0,366	86	31,52
II.	0,0262	− 3	0,0259	1045	0,3670	3,891	0,355	128	45,50
III.	0,0785	− 6	0,0779	3144	0,4319	3,908	0,301	52	15,64
IV.	0,1375	+ 11	0,1386	5593	0,3766	3,908	0,346	230	79,33

$$k\,(= 0{,}342) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}347.$$

48. Apparat *C*. $v = 22{,}225$ $h = 0{,}7427$ $T = 13{,}43°$
$S = 0{,}2544$ g $S' = 0{,}2554$ g $m = 0{,}0676$ $v' = 0{,}184$ ccm

I.	0,0056	− 1	0,0055	216	0,3589	3,887	0,395	86	34,00
II.	0,0245	− 3	0,0242	951	0,4034	3,913	0,347	128	44,73
III.	0,0804	− 5	0,0799	3141	0,4360	3,936	0,321	52	16,71
IV.	0,1439	+ 9	0,1448	5692	0,3980	3,936	0,352	230	80,99

$$k\,(= 0{,}354) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}356.$$

VII′. $AgNO_3$ in Wasser.

49. Apparat *D*. $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 15{,}06°$
$S = 0{,}6090$ g $S' = 0{,}6092$ g $m = 0{,}174$

	s	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0434	713	0,2016	1,945	1,127	192	216,5
II.	0,0978	1606	0,2063	1,957	1,095	156	170,8
III.	0,1938	3182	0,2018	1,969	1,113	45	50,1
IV.	0,2740	4499	0,2042	1,969	1,100	305	335,4

$$k\,(= 1{,}109) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}107.$$

(Parallelversuche 50 und 51.)

50. Apparat *A′*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 12{,}63°$
$S = 0{,}3057$ g $S' = 0{,}3061$ g $m = 0{,}1023$

I.	0,0190	622	0,2191	1,932	1,051	192	201,8
II.	0,0468	1531	0,2240	1,946	1,020	156	159,2
III.	0,1000	3271	—	1,963	—	—	—
IV.	0,1399	4576	0,2135	1,963	1,062	305	323,8

$$k\,(= 1{,}044) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}053.$$

51. Apparat *D.* $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 12{,}63°$
$S = 0{,}3583$ g $S' = 0{,}3588$ g $m = 0{,}1023$

	s	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I.	0,0234	653	0,2131	1,929	1,075	192	206,5
II.	0,0557	1555	0,2183	1,944	1,042	156	162,5
III.	0,1156	3226	0,2493	1,961	0,904	19	17,2
IV.	0,1636	4566	0,2123	1,961	1,062	305	323,9

$$k\,(= 1{,}021) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}057.$$

(Parallelversuche 52 und 53.)

52. Apparat *D.* $v = 20{,}608$ $h = 0{,}6649$ $T = 14{,}17°$
$S = 0{,}1786$ g $S' = 0{,}1797$ g $m = 0{,}051$

I.	0,0094	526	0,2402	1,571	1,172	151	176,9
II.	0,0261	1462	0,2413	1,582	1,158	154	178,3
III.	0,0581	3253	—	1,594	—	—	—
IV.	0,0850	4759	0,2364	1,594	1,173	285	334,4

$$k\,(= 1{,}168) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}169.$$

53. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 14{,}17°$
$S = 0{,}1525$ g $S' = 0{,}1533$ g $m = 0{,}051$

I.	0,0078	512	0,2439	1,551	1,176	151	177,6
II.	0,0211	1383	0,2618	1,563	1,087	154	167,4
III.	0,0494	3239	—	1,576	—	—	—
IV.	0,0742	4866	0,2515	1,576	1,122	285	319,9

$$k\,(= 1{,}128) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 1{,}127.$$

Der Temperaturcoefficient der alkoholischen Lösungen.

Wenn auch die vorstehenden Untersuchungen bei wenig verschiedenen Temperaturen angestellt sind, musste doch noch, um eine sichere Vergleichung der gewonnenen Resultate zu ermöglichen, eine Bestimmung der Aenderung der Diffusionsfähigkeit mit der Aenderung der Temperatur vorgenommen werden. Die Experimentaluntersuchung P. de Heen's[1]) hatte für wässerige Lösungen gezeigt, dass diese Aenderung von der Natur des Salzes unabhängig sei. Es schien deshalb die Annahme gestattet, dass auch die alkoholischen Lösungen dies Verhalten wenigsten angenähert zeigen würden, und die Bestimmung des Temperaturcoefficienten für ein Salz musste zur Interpolation in dem vorliegenden geringen Intervall, das von

1) de Heen, Jahresber. f. Chemie. p. 145. 1884.

der mittleren Temperatur von 14° sich noch nicht um 2° entfernt, genügen.

Die beiden ersten mit einer alkoholischen NaJ-Lösung von gleicher Concentration bei 13,99 und 7,26° angestellten Versuche mussten bereits angenähert den Temperaturcoefficienten ergeben. Aus

$$k_{13,99}=0{,}351 \text{ und } k_{7,26}=0{,}304=0{,}351\,(1+\alpha\,[7{,}26-13{,}99])$$

folgt

$$\alpha = 0{,}020\,.$$

Jedoch einerseits das geringe Intervall, andererseits die Beobachtungen von F. Voigtländer[1]), die gezeigt hatten, dass der Temperaturcoefficient mit steigender Concentration wachse, machten es wünschenswerth, in einem grösseren und nach der anderen Seite von der Durchschnittstemperatur liegenden Intervall die Diffusionsfähigkeit eines Salzes zu beobachten.

Es folgen zunächst zwei in einem Thermostaten nach Ostwald vorgenommenen Parallelversuche mit LiCl, die allerdings, wie bereits oben hervorgehoben wurde, zeigten, dass für Untersuchungen von sehr stark verdünnten Lösungen die Anwendung eines Wasserbades nicht geeignet ist.

LiCl in Alkohol.

(Parallelversuche 54 und 55.)

54. Apparat A' $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 29{,}98°$
$S = 0{,}3811$ g $S' = 0{,}3815$ g $m = 0{,}510$ $v' = 0{,}198$

	s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k
I.	0,0249	− 3	0,0246	646	0,2145	3,002	0,691
II.	0,0323	− 5	0,0318	834	0,4548	3,017	0,324
III.	0,1151	− 10	0,1141	2994	0,5739	3,035	0,255
IV.	0,2088	+ 18	0,2106	5526	0,3622	3,035	0,405

$k = 0{,}419.$

55. Apparat B. $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 29{,}98°$
$S = 0{,}4657$ g $S' = 0{,}4662$ g $m = 0{,}510$ $v' = 0{,}153$

I.	0,0427	− 3	0,0424	910	0,1720	2,997	0,979
II.	0,0476	− 3	0,0473	1016	0,3784	3,017	0,442
III.	0,1127	− 7	0,1120	2405	1,1989	3,035	0,139
IV.	0,2627	+ 13	0,2640	5669	0,3930	3,035	0,423

$k = 0{,}496.$

1) F. Voigtländer, Zeitschr. f. phys. Chemie. **3.** p. 334. 1889.

Da die h^2/kt ganz verschiedenen Theilen der Tabelle zu entnehmen waren, an denen die Aenderung des Arguments derselben sehr verschieden ist, war die sonst stets ausgeführte zweite Berechnung des mittleren k hier nicht statthaft.

Ein Vergleichen der Ergebnisse dieser Versuche mit denen des Versuches 10 mit einer Lösung von annähernd gleicher Concentration lehrt, dass das ungleich grössere Abweichen der k der einzelnen Schichten von dem Mittelwerth nicht durch den Diffusionsvorgang bedingt sein kann, sondern in erster Linie auf Strömungen infolge ungleicher Erwärmung der einzelnen Schichten zurückzuführen ist.

Die beiden Versuche zeigen zugleich, wie diese Strömungen die Diffusionsfähigkeit scheinbar erhöhen.

Es wurde deshalb ein zweiter Versuch wieder ohne den Thermostaten bei Zimmertemperatur in einem nach Norden hin und besonders geschützt gelegenen Zimmer des Laboratoriums angestellt.

Die Apparate waren mit einer sehr starken Hülle von Watte umgeben. Das in dieselbe eingeführte Thermometer änderte seine Temperatur sehr langsam und schwankte innerhalb $3^1/_2$ Tagen nur innerhalb 1,48°.

LiCl in Alkohol.

(Parallelversuche 56 und 57.)

56. Apparat *A'*. $v = 17{,}583$ $h = 0{,}6670$ $T = 20{,}27°$
$S = 0{,}3209$ g $S' = 0{,}3217$ g $m = 0{,}430$ $v' = 0{,}118$

s	d	s'	s''	h^2/kt	t	k	p	kp
I. 0,0073	− 1	0,0072	224	0,3546	3,637	0,345	86	29,67
II. 0,0330	− 3	0,0327	1019	0,3771	3,667	0,322	128	41,18
III. 0,1014	− 5	0,1009	3144	0,4319	3,694	0,279	52	14,50
IV. 0,1792	+ 9	0,1801	5613	0,3809	3,694	0,316	230	72,72

$$k\,(= 0{,}316) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}319.$$

57. Apparat *B*. $v = 21{,}489$ $h = 0{,}7125$ $T = 20{,}27°$
$S = 0{,}3923$ g $S' = 0{,}3931$ g $m = 0{,}430$ $v' = 0{,}187$

I. 0,0078	− 2	0,0076	194	0,3771	3,641	0,370	58	21,44
II. 0,0348	− 5	0,0343	874	0,4369	3,665	0,317	118	37,41
III. 0,1214	− 8	0,1206	3074	0,4997	3,692	0,275	60	16,51
IV. 0,2283	+ 15	0,2298	5856	0,4367	3,692	0,315	214	67,38

$$k\,(= 0{,}319) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0{,}317.$$

Stellt man das arithmetische Mittel aus diesen beiden Versuchen 0,318 mit dem aus den beiden Parallelversuchen 11, 12 und 13, 14 für die Concentration 0,430 durch Interpolation = 0,264 für k gewonnenen zusammen

$$k_{20,27} = 0{,}318 = 0{,}264(1 + \alpha[20{,}27 - 13{,}10]),$$

so folgt für α der, wie erwartet wurde, etwas grössere Werth 0,028. Der Mittelwerth aus 0,028 und dem vorher gefundenen 0,020, $\alpha = 0{,}024$ dürfte zur Interpolation innerhalb der noch nicht 2° betragenden Abweichungen völlig genügen.

Als Temperaturcoefficient der wässerigen Lösungen ist der Mittelwerth aus P. de Heen's Resultaten, $\alpha = 0{,}026$, verwendet worden.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung sämmtlicher Versuche der vorliegenden Arbeit.

Links zunächst die wässerigen Lösungen, und zwar in der ersten Columne die Substanz, in der zweiten die Nummer des Versuches in der vorstehenden Aufführung, in der dritten unter m' die Concentration; in der vierten unter T' die Temperatur des Versuches; in der fünften unter $k_{T'}$ das unter Zugrundelegung der verschiedenen Gewichte berechnete mittlere k für die Temperatur T; in der sechsten unter k_{14}' das auf 14° umgerechnete k'; in der siebenten der bereits in der Einleitung erwähnte theoretische Endwerth nach Nernst.

Rechts geben in derselben Reihenfolge die nächsten sechs Columnen unter Nr., m, T, k, k_{14} dieselben Grössen für die alkoholischen Lösungen. Für Parallelversuche ist in der nächsten Columne noch besonders das arithmetische Mittel unter $\bar{k}_{14}$ gebildet. Die folgende Columne giebt für die untersuchte Concentration der alkoholischen Lösung das durch Interpolation gewonnene k' einer gleich concentrirten wässerigen Lösung. In der nächsten Columne ist der Quotient dieser beiden Grössen k'/k gebildet.

Mit Rücksicht auf den in der Einleitung bereits als wahrscheinlich hervorgehobenen Zusammenhang der Diffusionsfähigkeit in wässerigen und alkoholischen Lösungen mit der molecularen Endleitfähigkeit dieser beiden Lösungen sind in den beiden mit $\lambda_{14}^{\infty}{}'$, und λ_{14}^{∞} bezeichneten Columnen diese beiden Grössen für die Lösungen der einzelnen Salze nach F. Kohl-

⊜	Nr.	m'	T	k_T'	k_{14}'	$k_{14}^{\infty\prime}$	$10^8 . \lambda_{14}^{\infty\prime}$	Nr.	m	T	k_T	k_{14}	$\overline{k}_{14}$	k_{14}'	$\frac{k_{14}'}{k_{14}}$	$10^8 . \lambda_{14}^{\infty}$	$\frac{\lambda_{14}^{\infty\prime}}{\lambda_{14}^{\infty}}$
NaJ	6	0,241	12,73	0,931	0,965	1,00	(769)	1	0,222	13,99	0,351	0,351	0,352	0,970	2,76	(351)	((2,19))
	7	0,241	12,73	0,936			[918]	2	0,222	7,26	0,304	0,353					[2,62]
	8	0,086	13,65	0,992	1,004			3	0,172	12,99	0,351	0,360	0,360	0,982	2,73		
	9	0,086	13,65	0,997				4	0,107	13,52	0,358	0,362	0,362	0,999	2,76		
								5	0,087	13,72	0,377	0,380	0,380	1,004	2,64		
												0,361 im Mittel			2,72		
LiCl	17	0,551	12,60	0,788	0,799	0,82	875	10	0,567	13,94	0,256	0,256	0,256	0,793	3,10	(285)	(3,07)
	18	0,551	8,89	0,689			[820]	11	0,507	13,10	0,262	0,268	0,268	0,815	3,04		
	19	0,277	14,46	0,912	0,901			12	0,507	13,10	0,262	0,268					
	20	0,231	13,24	0,982	1,001			13	0,327	12,50	0,268	0,278	0,281	0,882	3,14		
								14	0,327	12,50	0,273	0,283					
												0,271			3,09		
								15	0,160	13,76	0,358	0,360	0,360				
								16	0,158	13,35	0,367	0,373	0,373				
KAc	26	0,201	14,31	0,877	0,870	0,855	853	21	0,260	13,84	0,326	0,327	0,327	0,799	2,44	(292)	(2,92)
	27	0,110	12,60	0,946	0,980		[822]	22	0,188	12,70	0,333	0,343	0,341	0,886	2,60		
								23	0,187	14,00	0,339	0,339					
								24	0,167	14,35	0,371	0,368	0,368	0,939	2,55		
								25	0,135	14,00	0,330	0,330	0,330	0,950	2,50		
												0,351			2,52		

S	Nr.	m'	T	k_T'	k_{14}'	$k_{14}^{\infty\prime}$	$10^3 . \lambda_{14}^{\infty\prime}$	Nr.	m	T	k_T	k_{14}	k_{14}	k_{14}'	$\frac{k_{14}'}{k_{14}}$	$10^3 . \lambda_{14}^{\infty}$	$\frac{\lambda_{14}^{\infty\prime}}{\lambda_{14}^{\infty}}$
NaAc	32	0,128	14,01	0,756	0,756	0,708	(497)	28	0,122	12,70	0,314	0,324	0,326	0,753	2,31	(245)	((2,03)) [2,50]
	33	0,124	14,47	0,760	0,751		[612]	29	0,122	12,70	0,318	0,328					
								30	0,101	13,97	0,323	0,323	0,327				
								31	0,101	13,97	0,330	0,330					
												0,326					
$^1/_2 (CaN_2O_6)$	37	0,321	13,70	0,698	0,703	—	(649)	34	0,309	13,60	0,269	0,272	0,272	0,705	2,59	—	—
	38	0,139	13,92	0,733	0,732			35	0,215	13,16	0,279	0,285	0,285	0,720	2,53		
	39	0,139	13,92	0,727				36	0,215	13,16	0,278	0,284					
												0,280			2,56		
KJ	43	0,089	13,11	1,272	1,282	1,33	1109	40	0,089	13,67	0,392	0,395	0,403	1,282	3,18	(427)	(2,60)
	44	0,089	13,11	1,233			[1132]	41	0,091	13,67	0,408	0,411					
								42	0,082	12,66	0,419	0,432	0,432	1,282	2,97		
												0,413			3,08		
$AgNO_3$	49	0,174	15,06	1,107	1,077	1,12	985	45	0,104	14,54	0,352	0,347	0,353	1,092	3,09	(329)	(3,00)
	50	0,102	12,63	1,053	1,092		[952]	46	0,104	14,54	0,364	0,359					
	51	0,102	12,63	1,057				47	0,068	13,43	0,347	0,352					
	52	0,051	14,17	1,169	1,143			48	0,068	13,43	0,356	0,361	0,357	1,126	3,15		
	53	0,051	14,17	1,127											3,12		

rausch (Wied. Ann. 26) und B. Völlmer gegeben. In der letzten Columne endlich ist der Quotient aus diesen beiden Columnen: $\lambda_{14}^{\infty\prime}/\lambda_{14}^{\infty}$ gegeben. — NaJ und NaAc sind von Kohlrausch nicht bis zu den äussersten Verdünnungen untersucht worden. Für die beiden Salze musste deshalb auf die im 6. Bande der Annalen durch Extrapolation gefundenen Resultate zurückgegangen werden. Diese, sowie die von Völlmer auf dieselbe Weise gefundenen Werthe sind durch ( ) kenntlich gemacht. Andererseits können aus Kohlrausch's für die Concentration 0,1 gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nach Nernst[1]) die thatsächlich geltenden durch Multiplication mit dem reciproken Activitätscoefficienten der Concentration 0,1 berechnet werden. Dieselben

sind für	K	Na	Li	Ag	Cl	J	NO_3	Ac
$(u, v) \cdot 10^7 =$	60,3	37,1	27,8	48,7	62,6	63,8	55,7	30,2

Aus denselben folgt $u + v = \lambda_{18}^{\infty\prime}$ für

	NaJ	LiCl	KAc	NaAc	KJ	$AgNO_3$
$\lambda_{18}^{\infty\prime} \cdot 10^8 =$	1009	904	905	673	1241	1044

und daraus mit Hülfe der Temperaturcoefficienten (l. c. p. 223)

$\lambda_{14}^{\infty\prime} \cdot 10^8 =$	918	820	822	612	1132	952

Diese Werthe sind ebenfalls in die folgende Tabelle eingetragen und durch [ ] gekennzeichnet.

Da die so berechneten λ von den für die äussersten Verdünnungen beobachten erheblich weniger abweichen als von den im 6. Bande der Annalen durch Extrapolation gewonnenen, so dürfte es gerechtfertigt erscheinen, für NaJ und NaAc die $[\lambda]$ statt der (λ) für die folgenden Schlussfolgerungen heranzuziehen.

Die Ergebnisse.

Bereits aus der vorhergehenden Aufführung der einzelnen Versuche geht zweierlei hervor:

1. Die Grösse der Diffusionsfähigkeit wächst in dem betrachteten Concentrationsintervall mit abnehmender Anfangsconcentration und zwar anfangs gering, in höherem Maasse von den mittleren zu den grössten der untersuchten Verdünnungen.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie. 2. p 626. 1888.

2. Die aus den einzelnen Schichten für sich ermittelten k weichen bei den grösseren Concentrationen wenig von dem Mittelwerth aus denselben ab, und zwar liefert die oberste Schicht in den meisten Fällen einen grösseren Werth, als der Mittelwerth aus den vier Schichten beträgt. Bei den geringeren Concentrationen ist das Abweichen der k von einander viel bedeutender und ausserdem, wie z. B. bei den Parallelversuchen 15 und 16, ganz regellos. Bei dem ersteren derselben ist das k der zweiten Schicht 21 Proc. kleiner als das der ersten, bei dem zweiten Versuche dagegen 27 Proc. grösser.

Die letztere Erscheinung ist offenbar Störungen zuzuschreiben, wie Erschütterungen des Apparates beim Ansetzen und Beendigen des Versuches, Temperaturschwankungen. Wenn dieselben auch bei keinem Versuche völlig fehlen werden, so werden dieselben aber wahrscheinlich bei dem 15. und 16. den grössten Werth erreicht haben, da bei diesen Versuchen die Unterschiede des specifischen Gewichtes in den einzelnen Schichten am geringsten waren und so Convectionsströme am schwersten zu vermeiden sein mussten. Bei diesen Versuchen beträgen nämlich die Anfangsconcentration zwar immer noch 0,158 Grammmolecüle, während beim $AgNO_3$ die äussersten Verdünnungen nur 0,051 Grammmolecüle pro Liter besassen; allein für die Leichtigkeit, mit der Strömungen in dem Diffusionscylinder auftreten, muss in erster Linie der aus den Gewichten der Bestandtheile berechnete Procentgehalt der Lösung in Betracht kommen. In Bezug auf diesen erscheint die Lösung zu den Versuchen 15 und 16 wegen des geringen Moleculargewichtes des LiCl mit dem geringsten Werthe (= 0,67 Proc.).

Bei den späteren Versuchen wurde deshalb im allgemeinen als Grenze einprocentige Concentration zu Grnnde gelegt, und dieselbe am meisten nur beim NaAc wegen der geringen Löslichkeit desselben in Alkohol mit 0,82 Proc. überschritten.

Die erwähnten Convectionsströme müssen, da auch sie einen Ausgleich der Concentrationsunterschiede hervorrufen, die Diffusionsfähigkeit einer Lösung scheinbar erhöhen. Man könnte deshalb sich versucht fühlen, das Anwachsen von k mit Abnahme der Anfangsconcentration allein diesen ausserhalb des Diffusionsvorganges liegenden Störungen zuzuschreiben.

Diese Annahme wird allerdings dadurch etwas unwahrscheinlich, dass mit zunehmender Verdünnung fast durchgängig ein gleichmässiges Anwachsen der Diffusionsfähigkeit beobachtet wurde. Jedoch ist in Erwägung zu ziehen, dass die Versuche mit denselben Vorsichtsmaassregeln unter annähernd gleich geringen Temperaturschwankungen angestellt wurden, und ferner, dass die untersuchten Concentrationen sich gewöhnlich beträchtlich unterschieden. Annähernd gleiche Concentrationen, wie z. B. in den Versuchen 22 und 23, 32 und 33, zeigen auch ein Abweichen der Resultate von einander nach der entgegengesetzten Seite.

Auch der Umstand, dass die oberste Schicht fast stets ein grösseres als das mittlere k liefert, also mehr Salz enthält, als die Tabelle angiebt, würde auf diese Weise erklärt, da ja für die obersten Schichten mit äusserst geringen Concentrationen die Wahrscheinlichkeit für Convectionsströme am grössten ist.

Dass diese scheinbare Erhöhung der Diffusionsfähigkeit durch Strömungen stets vorhanden ist und für die grösseren Verdünnungen einen erheblichen Werth annimmt, dürfte somit nicht zweifelhaft sein. Hieraus folgt, dass auf dem Wege der bisherigen Beobachtungsmethoden eine Annäherung an den für unendliche Verdünnungen gültigen Grenzwerth in ähnlicher Weise nicht zu erzielen ist, wie dies Kohlrausch bei seinen Untersuchungen der electrischen Leitfähigkeit möglich war. Die ermittelten k müssen bei den grösseren Verdünnungen in immer mehr erhöhtem Maasse zu gross ausfallen. Aus diesem Grunde sind die Versuche 15 und 16 von den weiteren theoretischen Erörterungen ausgeschlossen.

Eine zweite Ursache dieses Anwachsens der Diffusionsfähigkeit könnte in dem veränderten Dissociationsgrade der gelösten Substanz gesehen werden. Dass mit wachsender Verdünnung ein fortschreitender Zerfall der gelösten Molecüle in ihre Ionen stattfindet, ist bereits eine Folgerung aus den Erscheinungen der Electrolyse. Andererseits enthält nach Nernst[1]) der allgemeine Ausdruck für k im Zähler den osmotischen Druck, im Nenner die Reibung der gelösten Substanz am

1) Nernst, l. c. p. 615.

Lösungsmittel. Da jener mit wachsender Dissociation gleichfalls wächst, so würde unter der Annahme, dass trotz des Zerfalles der Molecüle in ihre Ionen die Reibung, die sich ihrem Wandern entgegensetzt, merklich ungeändert bleibt oder doch nicht in demselben Maasse wächst, folgen, dass k mit abnehmender Concentration zunehme, bis der Zerfall sämmtlicher Molecüle eingetreten sei. Das Fick'sche Gesetz wäre bei Electrolyten auch für grössere Verdünnungen nur angenähert gültig; die Berechnungen Stefan's böten nur ein Näherungsverfahren zur Ermittelung des Vorganges bei der Diffusion.

Diese Folgerungen hat bereits O. Wiedeburg gezogen und deshalb statt der Diffusionsconstante k seinen Untersuchungen eine Diffusionsfunction $K(1 + \varkappa u)$ zu Grunde gelegt, in der K und $\varkappa$ zwei Stoffconstanten bedeuten und u die Concentration an der betrachteten Stelle.

Bei den Concentrationen von mehreren Procent, die gewöhnlich zur Untersuchung gekommen sind, scheint in der That die Aenderung der Diffusionsfähigkeit selbst in erster Linie der Grund für die Aenderung des Diffusionscoefficienten zu sein. Auch die nach einer ganz anderen Methode unternommene Untersuchung einer 21,4 und 31,8 proc. wässerigen $ZnSO_4$-Lösung von H. F. Weber [1]), der die durch die Concentrationsunterschiede hervorgerufenen electromotorischen Kräfte als Maass jener verwerthete, lassen dies kaum zweifelhaft.

Für die vorliegenden Versuche aber mit erheblich geringeren Concentrationen scheint die Erhöhung der Diffusionsfähigkeit infolge von Convectionsströmen aus den bereits angegebenen Gründen einen erheblichen Werth zu besitzen und bei den Versuchen mit den geringsten Concentrationen deshalb sogar in erster Linie auf Rechnung dieser Strömungen zu setzen zu sein, da diese Versuche in ihren Ergebnissen eine viel grössere Abweichung von der in Stefan's Tabelle geforderten Vertheilung des Salzgehaltes am Schlusse des Diffusionsvorganges zeigen, als die mit den grösseren Concentrationen angestellten. Gerade bei jenen verläuft aber die Aenderung der Concentration in engeren Grenzen als bei denjenigen mit den grösseren Anfangsconcentrationen und somit

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 1879.

sollte man erwarten, dass bei jenen eine geringere Abweichung von Stefan's Zahlen auftreten sollte, falls nämlich allein die Aenderung des Dissociationsgrades wirksam wäre. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen jedoch durchaus das Gegentheil.

Eine Entscheidung darüber, ob die Aenderung der Diffusionsfähigkeit einer Lösung mit ihrer Concentration auf die Aenderung des Dissociationsgrades der gelösten Substanz zurückzuführen ist, könnte in erster Linie durch eine eingehende Untersuchung der Erscheinungen bei Nichtelectrolyten in denselben Concentrationen wie bei den behandelten Substanzen und eine Vergleichung beider Versuchsreihen erbracht werden. Dieselbe würde event. die Grösse dieser beiden Ursachen für sich zu ermitteln gestatten, indem für Nichtelectrolyte bei grösseren Verdünnungen nur Convectionsströme die Aenderung hervorrufen könnten.

Für die vorliegende Arbeit möge nur noch darauf hingewiesen werden, dass sehr wahrscheinlich bei fortschreitender Verdünnung mit dem Zerfallen der Molecüle und der damit verbundenen Vergrösserung der Oberfläche derselben die Reibung, die sie bei ihrer fortschreitenden Bewegung erfahren, wachsen wird, sodass trotz des Anwachsens des osmotischen Druckes k annähernd constant bleiben könnte und das Fick'sche Gesetz sehr angenähert gültig wäre.

Aus dem Vorhergehenden bereits wird wahrscheinlich, dass, wenn auch für die concentrirteren der untersuchten Lösungen das ermittelte k etwas kleiner sein mag, als das für unendliche Verdünnungen gültige, doch dasjenige der verdünnteren derselben den für unendliche Verdünnungen gültigen Grenzwerth überschritten habe. Für diese Annahme spricht auch ein Vergleichen der für die wässerigen Lösungen ermittelten k mit den aus Nernst's Formel berechneten Grenzwerthen dieser Grössen für unendliche Verdünnungen. Nimmt man an, dass für Concentrationen innerhalb der untersuchten Grenzen die zugehörigen k sich durch lineare Interpolation aus den durch Beobachtung gefundenen k ermitteln lassen, so würde für NaJ Nernst's $k^\infty = 1{,}00$ für die Concentration $m = 0{,}11$ gelten; für LiCl $k^\infty = 0{,}82$ für $m = 0{,}49$; für $AgNO_3$ $k^\infty = 1{,}12$ für $m = 0{,}08$. KAc und NaAc haben bereits für die untersuchten Concentrationen Nernst's k^∞ überschritten. Bei KJ dagegen ist für die Concentration 0,089 $k^\infty = 1{,}33$ noch nicht erreicht.

Bemerkenswerth erscheint noch, dass die drei soeben für NaJ, LiCl und $AgNO_3$ hervorgehobenen Concentrationen die wenig von einander verschiedenen Procentgehalte 1,66, 2,10 und 1,43 Procent besitzen. Da die untersuchten alkoholischen Lösungen mit ihren Concentrationen um diese beachtenswerthe Grösse sich bewegen, dürften die in der Tabelle gebildeten arithmetischen Mittel aus den k der einzelnen Versuche angenähert den für unendliche Verdünnungen gültigen Werth darstellen.

Geben auch die vorliegenden Untersuchungen für die vorhergehenden Erörterungen nur eine sehr unsichere Begründung, und sind die gezogenen Schlüsse nur wahrscheinliche Vermuthungen, so bieten dieselben andererseits ein ausreichendes Mittel, um die Diffusionsfähigkeit alkoholischer und wässeriger Lösungen miteinander zu vergleichen, da bei der Gegenüberstellung gleicher Concentrationen und gleicher Temperaturen die Störungen annähernd die gleichen sein werden.

Die aus den entsprechenden k in der Tabelle gebildeten Quotienten zeigen in der That trotz der Veränderlichkeit der k selbst keine in die Augen fallende Aenderung des Werthes k'/k nach der einen oder anderen Seite. Das Schwanken dieses Quotienten für dasselbe Salz ist regellos innerhalb enger Grenzen und scheint durch Versuchsfehler hervorgerufen zu sein. Leider stehen bei der Begründung dieser Bemerkung nur die mit den ersten drei Salzen angestellten Versuche zur Verfügung, da die anderen Salze eine zu geringe Löslichkeit besassen.

Wegen dieser anscheinenden Constanz des Quotienten k'/k dürfte das aus den einzelnen Werthen desselben gebildete arithmetische Mittel zugleich die für unendliche Verdünnungen gültige Grösse dieses Verhältnisses geben. Deshalb scheint es gerechtfertigt, dasselbe mit dem Verhältniss der molecularen electrischen Endleitfähigkeiten beider Lösunngen zu vergleichen.

Der folgende Auszug aus der Tabelle zeigt nun für die beiden Quotienten eine überraschende Uebereinstimmung. Für

NaJ	ist	$k'/k = 2{,}72$	und	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 2{,}62$
LiCl	„	$k'/k = 3{,}09$	„	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 3{,}07$
KAc	„	$k'/k = 2{,}52$	„	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 2{,}92$
NaAc	„	$k'/k = 2{,}31$	„	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 2{,}50$
KJ	„	$k'/k = 3{,}08$	„	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 2{,}60$
$AgNO_3$	„	$k'/k = 3{,}12$	„	$\lambda^{\infty\prime}/\lambda^{\infty} = 3{,}00$

Es ist so als Ergebniss hervorzuheben, dass die Diffusionsfähigkeiten einer Reihe von Salzen in den beiden Lösungsmitteln Wasser und absolutem Alkohol nahezu in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die molecularen electrischen Endleitfähigten der Lösungen dieser Salze in denselben Lösungsmitteln. Die Ausdehnung dieses Satzes auf sämmtliche Electrolyte und sämmtliche indifferenten Lösungsmittel ist sehr wahrscheinlich.

Da nach Nernst die Diffusionsfähigkeit durch

$$k = \frac{u \cdot v}{u + v} \cdot 0{,}04768 \cdot 10^7$$

gegeben wird, würde aus dieser Formel und der Beobachtung, dass das Verhältnis der k für die untersuchten wässerigen und alkoholischen Lösungen stets in der Nähe desselben Zahlenwerthes 3 liegt, folgen, dass die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Ionen im Wasser etwa dreimal grösser als im Alkohol ist; und zugleich, dass diese beiden Lösungsmittel die Beweglichkeit des Anion und Kation in demselben Verhältniss beeinflussen, d. h. dass die Ueberführungszahlen für beide Lösungsmittel annähernd dieselben sind.

Zu demselben Ergebniss führt die von Völlmer gemachte Beobachtung, dass der Quotient der molecularen electrischen Endleitfähigkeiten desselben Salzes in Wasser und Alkohol stets in der Nähe dieses Zahlenwerthes 3 liegt, wenn man Ostwald in der Deutung folgt, die er in dem Referat[1]) über jene Arbeit den Ergebnissen derselben ertheilt. Darnach würden die durch Extrapolation für unendliche Verdünnungen gewonnenen λ^∞ auch für alkoholische Lösungen den Zustand derselben charakterisiren, in dem sämmtliche Molecüle der gelösten Substanz dissociirt sind. Dann würden wie bei den wässerigen Lösungen die Endleitfähigkeiten die ganze Summe der Geschwindigkeiten der Ionen geben: $\lambda = u + v$, und da bei den verschiedenen Combinationen derselben Ionen immer angenähert dasselbe Verhältniss der Endleitfähigkeiten auftritt, so würde auch hieraus folgen, dass die Geschwindigkeit der Ionen im Alkohol etwa dreimal geringer als im Wasser ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie. **10.** p. 668. 1892.

Von den in Bezug auf ihre Diffusionsfähigkeit untersuchten Electrolyten enthalten vier, nämlich NaJ, NaAc, KJ und KAc, nur dieselben vier Ionen. Durch Gleichsetzung der für diese Salze beobachteten k mit Nernst's Formel erhält man vier Gleichungen mit vier Unbekannten. Da dieselben aber von einander abhängig sind, nämlich:

$$\frac{1}{k_{NaJ}} + \frac{1}{k_{KAc}} = \frac{1}{k_{NaAc}} + \frac{1}{k_{KJ}}$$

ist, gestatten dieselben die Geschwindigkeiten der Ionen selbst nicht zu berechnen. Wohl aber bietet dies von der Theorie geforderte Abhängigkeitsverhältniss dieser vier k von einander ein Mittel, die Berechtigung der in der Theorie enthaltenen Annahmen zu prüfen. Es liefert nun

$$\frac{1}{k_{NaJ}} = \frac{1}{0{,}361} = 0{,}277$$

und

$$\frac{1}{k_{KAc}} = \frac{1}{0{,}351} = 0{,}285$$

die Summe 0,562, andererseits

$$\frac{1}{k_{NaAc}} = \frac{1}{0{,}326} = 0{,}307$$

und

$$\frac{1}{k_{KJ}} = \frac{1}{0{,}413} = 0{,}242$$

die Summe 0,549, welche nur um 2,3 Proc. kleiner als die frühere ist; eine Uebereinstimmung, die immerhin in den Grenzen der Versuchsfehler liegen könnte.

Indem so die vorliegende Untersuchung eine Reihe von Ergebnissen geliefert hat, die aus der Theorie und Erfahrung in gleicher Weise folgen, ist dieselbe ein neuer Beweis für die Zweckmässigkeit der in der Einleitung in Kürze dargelegten Hypothesen von Hittorf, Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald, van t'Hoff und Nernst über die Constitution der Lösungen und die Kinetik der Electrolyse und Diffusion.

Es erübrigt nun noch, die bereits in der Einleitung erwähnten Ergebnisse der Untersuchungen von Lenz und Arrhenius mit denen der vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Beide hatten die Diffusionsfähigkeit von wässerigen Lösungen mit derjenigen von Lösungen, in denen das Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol und Wasser war, verglichen und als Ergebniss gehabt, dass die Diffusionsfähigkeiten von Lösungen derselben Substanz von gleicher Concentration in demselben Verhältniss stehen, wie die Leitfähigkeiten eben dieser Lösungen, während oben gerade die Endleitfähigkeiten zum Vergleich herangezogen werden mussten.

Die folgende Tabelle giebt nebeneinander in den Columnen λ'_{18} und λ_{18} die Leitfähigkeiten der vier sowohl von Kohlrausch als auch von Völlmer bis zu sehr hohen Verdünnungen untersuchten Salze. Unter m ist die Concentration der Lösung in Grammmolecülen gegeben. Die Werthe λ_{18} sind durch Interpolation aus den λ berechnet, die Völlmer bei den von ihm untersuchten Verdünnungen gewonnen hatte:

m	KJ		KAc		$AgNO_3$		LiCl	
	$10^8 . \lambda_{18}$	λ_{18}	λ'_{18}	λ_{18}	λ'_{18}	λ_{18}	λ'_{18}	λ_{18}
0,1	1069	198	784	73	886	130	775	117
0,01	1161	250	879	162	1017	184	875	203
0,001	1203	351	919	259	1068	266	921	277
0,0001	1216	453	934	299	1078	340	943	301
$\frac{1}{\infty}$	1220	461	940	313	1090	356	960	309

Bei den vorliegenden Untersuchungen der Diffusion sind die Lösungen grösstentheils bei Concentrationen von 0,5 bis 0,1 Grammmolecülen zur Beobachtung gelangt. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen stehen, wie die vorstehende Tabelle zeigt, in einem Verhältniss, das ungefähr zwischen 7 und 10 liegt. Auch wenn man Lösungen zum Vergleich heranzieht von der mittleren Concentration, die am Schlusse des Diffusionsvorganges nach dem vollständigen Ausgleich der Concentrationsunterschiede auftritt, so würde der Quotient λ'/λ noch immer grösser als 5 sein selbst für diejenigen der vorliegenden Versuche, die die grösste Verdünnung besitzen.

Im Gegensatz hierzu hatten Lenz und Arrhenius, trotzdem beide für die Leitfähigkeit stets die Concentration der Lösung heranzogen, die sie am Beginn des Diffusionsversuches mit dem reinen Lösungsmittel in Berührung brachten, bereits

jenes einfache Verhältniss beider Erscheinungen beobachtet. Lenz allerdings hatte bereits gefunden, dass bei grösseren Zusätzen von Alkohol bei einigen Salzen die Leitfähigkeit in höherem Grade vermindert werde, als die entsprechende Diffusionsfähigkeit, und Arrhenius hatte infolge dieser Ergebnisse seinen diffundirenden Flüssigkeiten an Alkohol höchstens $26^1/_2$ Proc. zugesetzt. Diese Vorsichtsmaassregeln führen bereits zur Erklärung der von dem Resultate der vorliegenden Arbeit scheinbar abweichenden Beobachtungen. Durch jene geringen Zusätze von Alkohol konnte der Dissociationsgrad der gelösten Substanz nur wenig geändert werden, sodass die Lösungen in Bezug auf diesen als wässerige anzusehen sind. Andererseits lehrt die vorstehende Tabelle, dass bei letzteren selbst für Concentrationen von 0,1 Grammmloecülen der Grad der Dissociation sich nur wenig von dem der unendlich verdünnten Lösungen unterscheidet. Deshalb musste bei der Versuchsanordnung von Lenz und Arrhenius bereits die Vergleichung der Leitfähigkeit der Lösung, welche unmittelbar zu den Diffusionsversuchen verwendet worden war, mit der Diffusionsfähigkeit ebenderselben angenähert jenen einfachen Zusammenhang ergeben. Die vorliegende Untersuchung dagegen zeigt, dass selbst dann, wenn man möglichst wasserfreien Alkohol verwendet, jenes einfache Gesetz auftritt, wenn man nur die Endleitfähigkeiten zum Vergleiche heranzieht.

Halle a. S., Phys. Inst. der Univ., November 1893.

Die p. 322 von mir skizzirten Untersuchungen habe ich bereits begonnen.

Zürich, Phys. Inst. d. Eidgen. Polytechn., Mai 1894.

6. *Die electrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkohol*[1]*);* *von B. Völlmer.*

Lösungsmittel.

Die Reinheit des Lösungsmittels ist bei den electrolytischen Untersuchungen, falls starke Verdünnungen in Betracht kommen, eine unerlässliche Bedingung. Es ist daher auf die Beseitigung von Unreinigkeiten, die die Sicherheit der Schlussfolgerungen in Frage stellen würden, die grösste Sorgfalt verwendet worden.

Bei dem *Aethylalkohol* liegt die Hauptschwierigkeit in der Entfernung des Wassers. E. Pfeiffer[2]) lässt den Alkohol in einem Glaskolben über gebranntem Kalk einige Tage stehen, kocht ihn dann mit Rückflusskühler mehrere Stunden, um schliesslich eine langsame und regelmässige Destillation einzuleiten. Das erhaltene Destillat wird auf dieselbe Weise noch mehrere Male behandelt. Im ganzen habe ich dasselbe Verfahren angewendet, jedoch von dem Kochen mit dem Rückflusskühler und von der mehrmaligen Destillation abgesehen. Es zeigte sich bald, dass ein längeres Stehen über Kalk — wenigstens 8 Tage — auf einfachere Weise ein ebenso sicheres Resultat ergiebt. Es ist nur die Vorsicht zu beachten, dass gut gebrannter Kalk frisch verwendet wird, und dass von dem Destillat der zuerst übergehende Theil — ungefähr $^1/_4$ des Ganzen — nicht benutzt wird. Hat der Kalk sich einmal als brauchbar erwiesen, so kann er zu weiteren Versuchen wieder verwendet werden. Bezüglich des Kühlers sei bemerkt, dass ein Glaskühler an den übergehenden Alkohol noch Substanz abgab, und dass diese Verunreinigung erst nach ziemlich häufigem Gebrauch unmerklich wurde. Dagegen bewährte sich ein Zinnkühler, den ich zur Herstellung von reinem Wasser angefertigt hatte, sehr gut.

1) Der experimentelle Theil der Arbeit, welcher sich auf den Aethylalkohol bezieht, ist zum grössten Theil der Inauguraldissertation des Verfassers (Halle 1892) entnommen.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. **26.** p. 32. 1885.

Das specifische Gewicht des zur Benutzung kommenden Destillates ist gleich 0,7891 bei 18° C. bestimmt worden, welcher Werth nach den Tafeln von Mendelejeff 100 proc. Alkohol entspricht. Eine noch sichere Gewähr für die Wasserfreiheit des erhaltenen Destillates scheint mir durch die electrische Leitfähigkeit gegeben.

F. Kohlrausch[1]) bestimmte die Leitfähigkeit des käuflichen absoluten Alkohols, auf Quecksilber bezogen, $\lambda = 1{,}8 . 10^{-10}$ bis $2{,}0 . 10^{-10}$. Er entzog dem Alkohol möglichst das Wasser und erhielt Werthe, die zwischen $0{,}2 . 10^{-10}$ und $0{,}3 . 10^{-10}$ lagen. Pfeiffer's bester Alkohol zeigte eine Leitfähigkeit von $k = 0{,}126 . 10^{-10}$ bei 18° C.; dabei ist anzunehmen, dass derselbe mit Luft gesättigt ist, welche die Leitfähigkeit herabsetzt. Der mir käuflich zugängliche absolute Alkohol besass eine Leitfähigkeit von $1{,}2 . 10^{-10}$ bei 18° C. Nach Behandlung mit Kalk zeigte der erste Theil eine Leitfähigkeit von $0{,}3 . 10^{-10}$, der zur Verwendung kommende Haupttheil jedoch eine weit geringere, deren Werth im Mittel $0{,}11 . 10^{-10}$ betrug; der niedrigste Werth war $0{,}083 . 10^{-10}$, wobei eine Sättigung mit Luft anzunehmen ist. Ein Destillat, welches zu den folgenden Lösungen nicht benutzt wurde, sondern bei einer anderen Veranlassung aus einer Flasche gewonnen wurde, in welcher der Alkohol mehr als $^1/_4$ Jahr über Kalk gestanden hatte, wies die sehr geringe Leitfähigkeit von $\lambda = 0{,}062 . 10^{-10}$ auf.

Die Reinigung des *Methylalkohols* bot etwas grössere Schwierigkeiten als die des Aethylalkohols. Der mir von Kahlbaum in Berlin gelieferte absolute, acetonfreie Alkohol zeigte die ziemlich hohe Leitfähigkeit $\lambda = 10 . 10^{-10}$. Eine einfache Behandlung mit frisch gebranntem Kalk verminderte dieselbe nur um ein Geringes. Erst als ich zweimal destillirte, einmal nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, ein zweites Mal von Kalk, gelang es mir, die Leitfähigkeit auf einen brauchbaren Werth herabzusetzen. Bei der ersten Destillation ist Vorsicht geboten, da selbst nach Einwerfen von Granaten und Platindraht ein Ueberhitzen und ein infolgedessen eintretendes Stossen schwer zu vermeiden ist. Auch die Behandlung mit Kalk leidet an dem Uebelstande, dass der Methyl-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 12. 1876.

alkohol zum Theil von dem Kalk aufgenommen und festgehalten wird, sodass bei längerem Stehenbleiben ein erheblicher Verlust an Flüssigkeit eintritt. Auch besteht in diesem Falle die Gefahr, dass die Flasche von dem aufquellenden Kalk zersprengt wird. R. J. Holland[1]) hat ein einfacheres Verfahren angewendet, indem er den Methylalkohol mit reinem wasserfreien Kupfersulfat durchschüttelte und dann von demselben abdestillirte. Der so gereinigte Methylalkohol zeigte im Mittel eine Leitfähigkeit von $1{,}55 \cdot 10^{-10}$; als niedrigsten Werth gibt er $0{,}93 \cdot 10^{-10}$ an. Der zu den im Folgenden untersuchten Lösungen von mir benutzte Alkohol hat im Mittel eine Leitfähigkeit von $1{,}2 \cdot 10^{-10}$; der kleinste Werth ist $\lambda = 0{,}88 \cdot 10^{-10}$.

Während es also bei dem Aethylalkohol gelang, die Leitfähigkeit weit unter die Grenze herabzusetzen, welche für Wasser von F. Kohlrausch durch Destilliren im Vacuum erhalten wurde, ist dieser Werth bei dem Methylalkohol keineswegs erreicht worden.

Aufbewahrungsgefäss.

Die Kochflasche, in welcher die brauchbaren Destillate aufgefangen wurden, hatte die Aufgabe, den Alkohol vor der Berührung mit der atmosphärischen Feuchtigkeit zu schützen, auch dann, wenn derselbe den Gefässen, in welchen er zur Verwendung kommen sollte, zugeführt wurde. Sie war durch einen Kork mit doppelter Durchbohrung nach Art der Spritzflaschen geschlossen. An das kürzere Glasrohr schlossen sich zwei Trockenrohre an, das zunächstliegende mit Chlorcalcium, das zweite mit Phosphorsäure gefüllt. Durch diese wurde mit einem Gebläse Luft hindurchgetrieben, welche so getrocknet auf den Alkohol auftrat und durch ihren Druck denselben zum Ausfluss durch das längere Rohr veranlasste. Das letztere war mit einer doppelten Kniebiegung versehen, welche den Zweck hatte, beim Zurücktreten des Alkohols in ihrer Senkung einen Theil desselben zurückzuhalten, durch welchen die nachfolgende Luft hindurchgehen musste. Falls kein Alkohol der Flasche entnommen wurde, war das Ausflussende des längeren Rohres durch eine Glaskappe, die auf einen festsitzenden Kork

1) R. J. Holland, Wied. Ann. **50**. p. 263. 1893.

aufgeschoben wurde, verschlossen. Dass die Trockenrohre so geordnet waren, dass die Luft erst auf die Phosphorsäure trat und dann das Chlorcalcium passirte, hatte seinen Grund darin, dass bei umgekehrter Folge die Phosphorsäure in unmittelbarer Berührung mit den Alkoholdämpfen bei längerem Stehen die Leitfähigkeit des Alkohols beträchtlich beeinflusste.

Im Laufe der Voruntersuchungen, die über ein halbes Jahr in Anspruch nahmen, löste der Aethylalkohol noch Glassubstanz auf; die Leitfähigkeit der einzelnen Destillate nahm, wenn auch um ein Geringes, zu. Später blieb dieselbe nicht nur constant, sondern wurde sogar etwas kleiner. Dieser Umstand erklärt sich durch die Absorption von Luft, wie durch die Untersuchungen von E. Pfeiffer[1]) bestätigt wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte der Methylalkohol, dessen Destillate in derselben Flasche aufbewahrt wurden.

Widerstandsgefässe.

Die Gefässe, in welchen die äthylalkoholischen Lösungen zur Untersuchung kamen (I und II), schliessen sich, wie aus der Zeichnung (Fig. 1) ersichtlich ist, einer von Kohlrausch gegebenen Form an; nur sind die Electroden stark genähert und kehren einander die convexe Seite zu. Sie bestehen aus Platinblech, haben eine Grösse von 4 qcm und sind platinirt. Die Bedenken, welche gegen die Einwirkung des frei vertheilten Platins auf den Alkohol erhoben werden könnten, sind durch Voruntersuchungen beseitigt worden. Es zeigte sich bei den verdünnteren Lösungen, falls die Gefässe gegen 8 Minuten leer standen, allerdings eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 2 bis 3 Proc., die wohl hauptsächlich der Bildung von Essigsäure zuzuschreiben ist. Vollzog sich jedoch die Leerung und Füllung der Gefässe innerhalb einer Minute, so konnte selbst bei einer sehr verdünnten Lösung eine Aenderung der Leitfähigkeit nicht bemerkt werden, die über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgegangen wäre. Zur besseren Handhabung sind die Gefässe von einer angekitteten Holzplatte

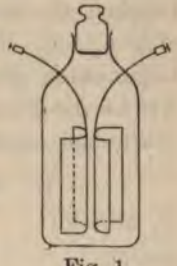


Fig. 1.

1) E. Pfeiffer, l. c. p. 40.

umfasst, welche zwei isolirte Klemmschrauben trägt, zu denen die am oberen Ende der Gefässe austretenden Platindrähte führen. Bei den Untersuchungen waren die Gefässe wegen der Einlassung in die Bäder nicht vollständig, sondern nur bis zu einer gewissen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Da die Widerstandscapacität von dieser Höhe abhängt, eine Einstellung auf eine angebrachte Marke aber zu ungenaue Resultate geliefert hätte, so wurden die Gefässe auf Ausguss graduirt. Die Capacität von I wurde für 10, 10,5, 11, 11,5 ccm Inhalt, die von II für 18, 19, 20, 21, 22 ccm bestimmt: für dazwischenliegende Werthe wurde interpolirt.

Bei der Bestimmung der Capacität kam folgende Methode zur Anwendung, welche zugleich den Widerstand der Platindrähte ergiebt. Mit concentrirter Kochsalzlösung wurde nach den Angaben von Kohlrausch zunächst die bedeutend grössere Capacität a eines anderen Gefässes G bestimmt. Hierauf wurden drei verdünntere Lösungen bei genau derselben Temperatur (18° C.) einerseits in dem Gefässe G, andererseits in den Gefässen I und II auf ihren Widerstand untersucht. Haben die drei Lösungen f_1, f_2, f_3 die Leitfähigkeiten E_1, E_2, E_3, ergeben sie weiter die Widerstände in G: R_1, R_2, R_3, in I: R_1', R_2', R_3', in II: R_1'', R_2'', R_3''; sind ferner x_1 und x_2 die Capacitäten der Gefässe I und II, z_1 und z_2 die Widerstände, welche die Platindrähte von den Electroden bis zu den Klemmschrauben darbieten, so gelten folgende Gleichungen:

$$1.\quad E_1 . R_1 = a, \qquad 2.\quad E_1 (R_1' - z_1) = x_1 .$$

E_1 eliminirt:
$$3.\quad a(R_1' - z_1) = x_1 . R_1$$

analog:
$$4.\quad a(R_2' - z_1) = x_1 . R_2$$

$$x_1 (R_1 - R_2) = a (R_1' - R_2')$$

$$x_1 = a \frac{R_1' - R_2'}{R_1 - R_2} .$$

Verbindet man die dritte und vierte Gleichung so, dass x_1 zum Wegfall kommt, so ergiebt sich:

$$z_1 = \frac{R_1 . R_2' - R_2 . R_1'}{R_1 - R_2} .$$

Die Lösung f_3 liefert zwei Controllwerthe. Die Bestimmung von x_2 und z_2 durch R_1'', R_2'', R_3'' ist der von x_1 und z_1 entsprechend.

Wählt man die Lösungen f_1, f_2, f_3 so, dass die Differenzen $R_1 - R_2$ und $R_1 - R_3$ nicht zu klein ausfallen, so führt das angegebene Verfahren zu ziemlich genauen Ergebnissen. Die für x_1 und z_1, bez. x_2 und z_2 erhaltenen Werthe zeigten von den entsprechenden Controllgrössen nur Abweichungen in der Höhe von $^1/_3$ bis $^1/_5$ Proc.

Es ergab sich:

bei 18 ccm Inhalt	$x_1 = 1595 \cdot 10^{-8}$	bei 10 ccm Inhalt	$x_2 = 1038 \cdot 10^{-8}$
„ 19 „ „	$x_1 = 1568 \cdot 10^{-8}$	„ 10,5 „ „	$x_2 = 1013 \cdot 10^{-8}$
„ 20 „ „	$x_1 = 1557 \cdot 10^{-8}$	„ 11 „ „	$x_2 = 992 \cdot 10^{-8}$
„ 21 „ „	$x_1 = 1539 \cdot 10^{-8}$	„ 11,5 „ „	$x_2 = 983 \cdot 10^{-8}$
„ 22 „ „	$x_1 = 1522 \cdot 10^{-8}$		

$z_1 = 0{,}203$ m/mm Hg 0° $\qquad$ $z_2 = 0{,}322$ m/mm Hg 0°.

Im Laufe der Untersuchungen hielt sich die Capacität der Gefässe constant, wie durch mehrmalige Controllmessungen festgestellt wurde.

Die Gefässe III und IV, in welchen die methylalkoholischen Lösungen zur Untersuchung gelangten, weichen, wie die Zeichnung (Fig. 2) verdeutlicht, in der äusseren Form von I und II ab. Sie zeigen oberhalb der Electroden eine Einschnürung, sodass die Capacität von der Füllung bei genügender Höhe unabhängig wird. Die Platindrähte treten am Ende der Electroden aus und sind in angeschmolzenen Glasröhren hochgeführt. Die Electroden haben dieselbe Grösse wie bei I und II, laufen jedoch parallel und sind nicht platinirt. Der letztere Umstand erleichtert allerdings das Auftreten von Polarisation, sodass die concentrirteren Lösungen von der Untersuchung ausgeschlossen werden mussten. Es wurde bestimmt:

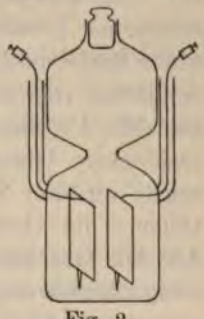


Fig. 2.

$x_3 = 1488 \cdot 10^{-8}$ $\qquad$ $x_4 = 1173 \cdot 10^{-8}$

$z_3 = 0{,}154$ $\qquad$ $z_4 = 0{,}146$

Bäder.

Zur unmittelbaren Umgebung der Widerstandsgefässe wurde Steinöl gewählt. Mit demselben waren Bechergläser gefüllt, die an geeigneten Haken in grösseren Batteriegläsern hingen. Die letzteren waren mit Wasser gefüllt, welches durch Zuführen

von Eis oder kochendem Wasser fortlaufend ungefähr auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Bei der Widerstandsbestimmung wurde durch ein eingeführtes Thermometer die Temperatur des Oelbades unter Zuhülfenahme eines Rührwerkes schnell ermittelt und dann durch genaue Regulirung der Zufuhr von Wärme an das umgebende Wasser innerhalb eines Zehntelgrades während der Zeit von 10—15 Minuten festgehalten.

Das Thermometer war verglichen mit einem mir von Hrn. Prof. Dorn gütigst zur Verfügung gestellten, von ihm selbst corrigirten Normalthermometer aus Jenenser Glas. Der herausragende Quecksilberfaden wurde in Rechnung gezogen.

Widerstände.

Bei der Untersuchung der concentrirteren Lösungen, bis zu einem Widerstande von 2000 S.-E., wurde ein Widerstandssatz von Hartmann und Braun benutzt, der calibrirt und auf Normalwiderstände bezogen worden war. Bei den verdünnteren Lösungen wurden bedeutend höhere Vergleichswiderstände nöthig; dieselben wurden durch Auftragen von möglichst reinem Graphit auf rauh geschliffenes Glas hergestellt. Auf eine sauber gereinigte, von zwei Korken getragene, rechteckige Glasplatte von 28 cm Länge und 18 cm Breite wurde an drei Seiten ein schmaler Streifen Graphit aufgetragen; die vierte Seite blieb zur besseren Handhabung frei. An den Graphiträndern waren Klemmen angebracht, deren innige Berührung mit dem Graphit durch untergelegtes Staniol vermittelt wurde. Die Abstände wurden so geregelt, dass sich Widerstände ergaben von ungefähr 3000, 5000, 10,000, 50,000, 100,000. 200,000 S.-E.

Die so gefertigten Widerstände erwiesen sich allerdings als veränderlich. Da es mir jedoch zunächst nicht gelang, die Inconstanz zu beseitigen, so wurden sie in dieser Form bei den äthylalkoholischen Lösungen zum Vergleich herangezogen, und zwar unter Zuhilfenahme eines Universalwiderstandes von Hartmann und Braun. Mit demselben wurde unmittelbar vor und nach jeder Ablesung der genaue Werth des benutzten Widerstandes ermittelt; bei der kurzen Dauer einer Ablesung war eine merkliche Aenderung nicht zu constatiren, die in Rechnung gesetzten Widerstände sind daher als richtig anzusehen.

Eine ausreichende Begründung der recht unbequemen Schwankungen der Graphitwiderstände, die oft 5 Proc. täglich ausmachten, kann ich nicht geben. Temperaturänderungen scheinen sie wenig zu beeinflussen. Dagegen erhöhten sich ansetzende Feuchtigkeitsschichten auffälligerweise den Widerstand: durch wiederholtes Anhauchen konnte derselbe um 40 Proc. vermehrt werden. Später versuchte ich durch Ueberstreichen mit Schellack die Luftfeuchtigkeit fern zu halten, erzielte hierdurch jedoch keine grössere Constanz, ebensowenig wie durch Ueberziehen mit Paraffin; es war jedenfalls durch Vorgänge in der Berührungsfläche zwischen den aufgetragenen Substanzen und dem Graphit ein neues störendes Moment hinzugekommen.

Erst als ich durch übergelegte Glasstreifen den Graphit schützte und diese nur an den Rändern mit der Hauptglasplatte durch Paraffin verkittete, erzielte ich Widerstände, welche braucharer waren. Dieselben zeigten nach einiger Zeit nur noch tägliche Schwankungen von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proc.

Mit ihnen wurde die Untersuchung der methylalkoholischen Lösungen vorgenommen; dieselbe gestaltete sich wesentlich einfacher, da eine Controlmessung erst nach einer Reihe von Widerstandsbestimmungen nothwendig würde.

Herstellung der Lösungen.

Die Salze sind mit Ausnahme des essigsauren Kalis und des essigsauren Natrons, welche von Kahlbaum stammen, von Schering in Berlin bezogen. Durch ein Luftbad von entsprechender Temperatur wurde denselben in einem Glasstöpselgefässe das Wasser, welches ihnen anhattete, entzogen. Auf die getrocknete Substanz wurde aus der oben beschriebenen Flasche das Lösungsmittel gefüllt; dabei wurde die Vorsicht beobachtet, dass das Ausflussrohr an der Stelle, wo es in den Hals des Glasstöpselgefässes eingeführt war, von einer mit Alkohol getränkten Hülle reiner Watte umgeben war, welche die Luft abhielt. Hierauf wurde das Gefäss durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und wiederholt geschüttelt. War das Salz im Ueberschuss vorhanden, was beim Aethylalkohol meistens vorlag, so stand das Gefäss zur Klärung der Lösung noch einen Tag in trockener Luft unter einer Glasglocke.

Der Procentgehalt wurde bei den Lösungen in Aethylalkohol durch Analyse auf einen der Bestandtheile des verwendeten Salzes festgestellt; bei den Lösungen in Methylalkohol begnügte ich mich damit, das Lösungsmittel zu verdampfen und das restirende Salz zu wägen. Die ausgeführten Controlanalysen ergaben Werthe von ausreichender Uebereinstimmung.

Ein Theil der erhaltenen Lösung wurde in ein besonders construirtes Verdünnungsgefäss (Fig. 3) abgegossen, in welchem die weiteren Lösungen hergestellt wurden, und aus dem dieselben direct den Widerstandsgefässen zugeführt wurden. Da das Verdünnungsgefäss für den richtigen Gehalt der Endlösung verantwortlich ist, kann ich einige Worte über seine Beschaffenheit und die Genauigkeit seiner Wirksamkeit nicht umgehen. Es besteht aus einem 30 cm langen Glasrohre, dessen innerer Durchmesser gleich 2 cm ist. Bei *d* ist dasselbe rechtwinklig gebogen, bei *e* zeigt es eine Verjüngung, die mit zwei Marken *a* und *b* versehen ist. Bei *f* ist eine 0,4 cm weite Glasröhre angeschmolzen, welche von 0 bis 5 Marken trägt und nach doppelter Biegung genau über der Marke *a* endigt; verschliessbar ist die Röhre durch eine gut aufgeschliffene Glaskappe *l*. Das Ende *g* des Verdünnungsgefässes hat einen doppelten Verschluss, durch den eingeschliffenen Stöpsel *h* und die aufgeschliffene Kappe *k k*. Die letztere trägt an der Seite ein mit einer kleinen Kappe versehens Ansatzrohr *i* und am oberen Ende ein zweites Ansatzrohr *c*, welches sich erweitert und mit Chlorcalcium gefüllt ist. Befindet sich nun eine Lösung in dem Gefäss, welche zu verdünnen ist, so wird nach Entfernung des Stöpsels *h* das Gefäss zwischen *g* und *d* in ein geeignetes Stativ geklemmt und nach Abnahme der Kappe *l* so in der Vertikalebene gedreht, dass die Offnung bei *l* sich mehr und mehr senkt, bis die Linie *l a* ungefähr in der Horizontalebene liegt. Die Lösung ist dann so weit ausgeflossen, dass der obere Rand etwas über der Marke *a* sich befindet. Die genaue Ein-

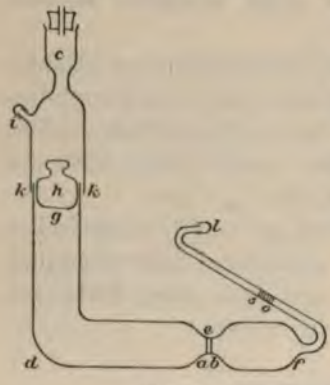


Fig. 3.

stellung auf diese Marke wird durch tropfenweisen Ausfluss dann ziemlich leicht bewerkstelligt. Nach Aufschieben der Kappe l wird das Gefäss aus dem Stativ entfernt; die Lösung, welche den Theil efl füllte, fliesst aus der Röhre fl in den weiteren Theil fed zurück.

Alsdann wird das Gefäss vertical derart auf ein Nivellirtischchen gesetzt, dass df in der Horizontalebene aufliegt. Das Ausflussrohr der Aufbewahrungsflasche wird in das Ansatzrohr i eingeschoben und so lange Alkohol zugeführt, bis die Flüssigkeit in der dünnen Röhre fl sich auf eine vorher zu ermittelnde Marke — beim Aethylalkohol Marke 1 — einstellt. Nach Einfügen des Stöpsels h und Aufsetzen der Kappen bei l und i wird schliesslich die in dem Gefässe befindliche Flüssigkeit wiederholt und kräftig geschüttelt, so dass eine homogene Vertheilung der Salztheilchen eintritt.

Die auf diese Weise erzielte Verdünnung entspricht der Quadratwurzel aus 10, so dass eine zweimalige Verdünnung in dem Gefäss einer Volumenvermehrung auf das Zehnfache gleichkommt.

Für die einzelnen Lösungsmittel hat die Einstellung auf verschiedene Marken der Scala 0,1, . . . 5 zu erfolgen; die letztere ermöglicht auch eine Umrechnung der Volumenvermehrung für den Fall, dass die genaue Regulirung der Zufuhr von Alkohol versagt.

Die Graduirung des Gefässes wurde öfter geprüft. Die obere Fehlergrenze wurde bei einer Verdünnung auf $^1/_4$ Proc. festgestellt.

Methode der Widerstandsbestimmung.

Die Widerstände wurden mit der Wheatstone'schen Brücke unter Benutzung eines kleinen medicinischen Inductionsapparates und eines Telephons bestimmt. Der Brückendraht wurde kalibrirt, zeigte jedoch zunächst nur innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Ungenauigkeiten. Erst später, als er durch ein Versehen von einem stärkeren Strome bis zur Glühhitze erwärmt worden war, erwies sich eine Umrechnung der abgelesenen Werthe mit Hilfe einer aufgestellten Kalibertabelle als nothwendig.

Bezüglich der Einstellung auf das Tonminimum sei be-

merkt, das bis zu einem Widerstande von 500 S.-E. es durchaus erforderlich war, die Schneide des schleifenden Contactes scharf zu halten; weiterhin fiel dies weniger ins Gewicht. Ferner empfahl es sich, bei kleineren Widerständen den Strom, welcher den Inductionsapparat in Bewegung setzte, schwach, bei grösseren ihn stärker zu wählen.

Von den drei benutzten Telephonen zeigte das eine die Eigenthümlichkeit, dass eine Verschiebung des Tonminimums eintrat, sobald im Inductionsapparat ein Wechsel in der Richtung des primären Stromes stattfand.

Gang der Untersuchung bei Chlorlithium (LiCl) in Aethylalkohol.

Der Procentgehalt p der Ausgangslösung wurde durch Analyse auf Chlor festgestellt. Auf 22,43 gr Lösung kamen 0,6812 gr AgCl; es ergab sich also $p = 0{,}900$ Proc. Das specifische Gewicht wurde in einem Pyknometer mit aufgeschliffener Glaskappe untersucht, welches ungefähr 10 ccm fasste. Dasselbe ist für 18° C $s = 0{,}7956$ gefunden. Bei der nicht grossen Menge, die zur Wägung gelangte, und bei der Verdunstung, die trotz schnellen Arbeitens nicht ganz vermieden werden konnte, ist ein Fehler bis zu $^1/_5$ Proc. nicht ausgeschlossen.[1]) Durch p und s sind die Daten zur Bestimmung der Molecülzahl m gewonnen. Bezeichnet A das Moleculargewicht, so ist, wenn 1 Liter Lösung m Grammmolecüle enthält:

$$m = \frac{p \,.\, s \,.\, 10}{A} = \frac{0{,}900 \,.\, 0{,}7956 \,.\, 10}{42{,}38} = 0{,}169.$$

Die Lösung gelangte in dem Gefäss I bei den Temperaturen von ungefähr 26°, 18°, 10° zur Untersuchung, in dem Gefäss II bei der Temperatur von ungefähr 18°. Nach der Berechnung des Temperaturcoefficienten wurden die sich aus I und II ergebenden Leitfähigkeiten auf 18° umgerechnet; aus beiden wurde dann das Mittel genommen, welches später der Berechnung der molecularen Leitfähigkeit zu Grunde gelegt wer-

1) Die Bestimmung des specifischen Gewichts des reinen Alkohols ist weit genauer, da sie in einem Pyknometer von 20 ccm Inhalt ausgeführt wurde.

den wird. Die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols war $la = 0{,}00112 \cdot 10^{-8}$.

Das Ergebniss der Untersuchungen ist in den folgenden Tafeln niedergelegt, welche in der ersten Reihe die Widerstandsgefässe, in der zweiten die Temperaturen, in der dritten die zu diesen gehörigen Leitfähigkeiten angeben. Die vierte enthält die auf 18° umgerechneten Leitfähigkeiten von I und II; der aus denselben resultirende Mittelwerth M.-W. ist in einer Querzeile beigefügt, zugleich mit dem Temperaturcoefficienten Δ, welcher in Procenten der Leitfähigkeit bei 18° ausgedrückt wurde.

$m_1 = 0{,}169$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
I	26,77°	19,70	
I	17,85	17,08	17,12
I	10,00	14,83	
II	18,22	17,16	17,10

$\Delta = 1{,}69\%$ M.-W. = 17,1

Einmal verdünnt.

$m_4 = 0{,}000523$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
I	26,37°	0,1771	
I	17,78	0,1510	0,1516
I	9,12	0,1285	
II	18,32	0,1533	0,1524

$\Delta = 1{,}93\%$ M.-W. = 0,152

Zweimal verdünnt.

$m_2 = 0{,}0165$

I	25,66°	3,580	
I	17,61	3,147	3,168
I	10,05	2,753	
II	18,13	3,180	3,173

$\Delta = 1{,}67\%$ M.-W. = 3,17

Einmal verdünnt.

$m_5 = 0{,}0001645$

I	26,31°	0,05887	
I	17,63	0,04990	0,05027
I	10,38	0,04300	
II	18,31	0,0501	0,05020

$\Delta = 1{,}93\%$ M.-W. = 0,0502

Zweimal verdünnt.

$m_3 = 0{,}00165$

I	26,61°	0,5139	
I	18,00	0,4393	0,4393
I	9,99	0,3728	
II	18,28	0,4426	0,4402

$\Delta = 1{,}93\%$ M.-W. = 0,440

Einmal verdünnt.

$m_6 = 0{,}00005194$

I	26,80°	0,01998	
I	17,72	0,01684	0,01693
I	9,97	0,01445	
II	18,22	0,01703	0,01696

$\Delta = 1{,}93\%$ M.-W. = 0,0169

Der Gang der Untersuchung bei den übrigen Electrolyten in Aethylalkohol gestaltet sich ganz entsprechend. Am Kopf der Tabellen sind angegeben: der Procentsatz p und das specifische Gewicht s der Ausgangslösung, sowie die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols la.

Jodkalium (KJ).

$p = 0{,}7760$; $s = 0{,}7934$; $l_a = 0{,}00110 . 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}03709$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,75°	9,342	
I	17,95	8,311	8,316
I	9,54	7,255	
II	18,22	8,370	8,352

$\Delta = 1{,}54\%$ M.-W. = 8,34

$m_2 = 0{,}003709$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,86°	1,370	
I	17,69	1,192	1,198
I	9,97	1,036	
II	17,97	1,201	1,202

$\Delta = 1{,}75\%$ M.-W. = 1,20

$m_3 = 0{,}0003709$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,72°	0,1844	
I	17,75	0,1598	0,1605
I	10,26	0,1385	
II	18,07	0,1611	0,1609

$\Delta = 1{,}84\%$ M.-W. = 0,161

$m_4 = 0{,}0001173$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,92°	0,06229	
I	17,96	0,05396	0,0540
I	9,62	0,04595	
II	18,24	0,0544	0,0542

$\Delta = 1{,}85\%$ M.-W. = 0,0541

$m_5 = 0{,}00003648$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
II	18,02°	0,01784	0,0178

Jodnatrium (NaJ).

$p = 2{,}14\%$; $s = 0{,}8056$; $l_a = 0{,}00114 . 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}1152$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,41°	23,24	
I	17,95	20,67	20,69
I	9,39	17,84	
II	17,98	20,67	20,68

$\Delta = 1{,}63\%$ M.-W. = 20,7

$m_2 = 0{,}03642$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,79°	9,104	
I	18,24	8,026	7,994
I	9,74	6,935	
II	18,01	8,018	8,017

$\Delta = 1{,}68\%$ M.-W. = 8,01

$m_3 = 0{,}003565$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,94°	1,245	
I	17,90	1,083	1,085
I	9,86	0,9360	
II	18,06	1,091	1,090

$\Delta = 1{,}75\%$ M.-W. = 1,09

$m_4 = 0.0003565$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,63°	0,1482	
I	17,68	0,1285	0,1292
I	9,93	0,1109	
II	18,43	0,1296	0,1286

$\Delta = 1{,}83\%$ M.-W. = 0,129

$m_5 = 0{,}0001127$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,47°	0,04901	
I	17,93	0,04290	0,04295
I	9,66	0,03663	
II	18,06	0,04321	0,04316

$\Delta = 1{,}82\%$ M.-W. = 0,0431

$m_6 = 0{,}00003565$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
I	25,42°	0,01675	
I	17,99	0,01462	0,01462
I	9,69	0,01250	
II	18,21	0,01460	0,01454

$\Delta = 1{,}85\%$ M.-W. = 0,0146

Kalium aceticum ($KC_2H_3O_2$).

$p = 3{,}37\%$; $s = 0{,}8066$; $m = 0{,}2776$; $l_a = 0{,}00142 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}0878$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,38°	7,978	
I	17,19	7,202	7,270
I	9,77	6,589	
II	18,24	7,283	7,263

a) $^1/_4\%$ b) $^1/_2\%$ H_2O zugesetzt

a) I	17,10	7,283	7,35
b) I	17,04	7,35	7,43

$\Delta = 1{,}2\%$ M.-W. = 7,27

$m_2 = 0{,}000892$

I	26,19°	0,2763	
I	18,00	0,2428	0,2428
I	11,34	0,2175	
II	17,29	0,2380	0,2416

$\Delta = 1{,}6\%$ M.-W. = 0,242

$m_5 = 0{,}00009036$

I	26,59°	0,03344	
I	18,13	0,02887	0,02880
I	10,54	0,0251	
II	18,28	0,02897	0,02882

$\Delta = 1{,}75\%$ M.-W. = 0,0288

$m_3 = 0{,}00888$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,01°	1,680	
I	19,09	1,544	1,524
I	10,25	1,367	
II	19,10	1,557	1,536

$\Delta = 1{,}3\%$ M.-W. = 1,53

$m_4 = 0{,}0002838$

I	25,76°	0,09658	
I	18,06	0,08474	0,08465
I	10,22	0,07313	
II	18,22	0,08452	0,08420

$\Delta = 1{,}8\%$ M.-W. = 0,0844

$m_6 = 0{,}00002825$

I	25,99°	0,01157	
I	18,26	0,01016	0,01012
I	11,47	0,00902	
II	—	—	—

$\Delta = 1{,}71\%$ M.-W = 0,01012

Natrium aceticum ($NaC_2H_3O_2$).

$p = 0{,}972\%$; $s = 0{,}7942$; $l_a = 0{,}00126 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}0942$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,79°	6,357	
I	17,38	5,823	5,860
I	10,01	5,377	
II	17,93	5,820	5,824

$\Delta = 1{,}07\%$ M.-W. = 5,84

$m_3 = 0{,}000978$

I	25,76°	0,255	
I	17,38	0,2237	0,2260
I	9,34	0,1944	
II	18,15	0,2277	0,2272

$\Delta = 1{,}6\%$ M.-W. = 0,227

$m_5 = 0{,}0000996$

I	26,00°	0,03073	
I	17,95	0,02676	0,02674
I	10,23	0,02341	

$\Delta = 1{,}72\%$ M.-W. = 0,02674

$m_2 = 0{,}00961$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,01°	1,662	
I	17,47	1,502	1,514
I	10,80	1,387	
II	18,17	1,513	1,510

$\Delta = 1{,}2\%$ M.-W. = 1,51

$m_4 = 0{,}000312$

I	26,50°	0,09095	
I	17,50	0,07784	0,07852
I	10,30	0,06845	
II	18,09	0,07842	0,07830

$\Delta = 1{,}75\%$ M.-W. = 0,0784

Chlornatrium (NaCl).

$p = 0{,}02162\,\%$; $s = 0{,}792$; $l_a = 0{,}00083 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}00293$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,23°	0,9204	
I	18,17	0,8174	0,8150
I	9,46	0,7003	
II	18,31	0,8206	0,8163

$\Delta = 1{,}72\,\%$ M.-W. = 0,816

$m_2 = 0{,}000293$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,35°	0,1126	
I	18,39	0,09910	0,09837
I	10,35	0,08466	
II	18,62	0,09888	0,09772

$\Delta = 1{,}90\,\%$ M.-W. = 0,0981

$m_3 = 0{,}0000927$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,08°	0,03808	
I	17,73	0,03254	0,03271
I	9,72	0,02773	
II	18,02	0,03267	0,03266

$\Delta = 1{,}92\,\%$ M.-W. = 0,0327

$m_4 = 0{,}0000293$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,43°	0,01289	
I	18,25	0,01119	0,01114
I	10,81	0,00971	
II	18,14	0,01106	0,01103

$\Delta = 1{,}92\,\%$ M.-W. = 0,0111

Argentum nitricum ($AgNO_3$).

$p = 0{,}533\,\%$; $s = 0.7952$; $l_a = 0{,}00106 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}0250$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
II	18,00°	3,406	3,406

$m_2 = 0{,}00250$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,08°	0,7032	
I	18,10	0,6164	0,6154
I	9,05	0,5293	
II	18,38	0,6216	0,6177

$\Delta = 1{,}69\,\%$; M.-W. = 0,617

$m_5 = 0{,}00002445$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	18,25°	0,009750	0,009703
II	18,24	0,009577	0,009540
			0,00962

$m_3 = 0{,}000250$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	18,55°	0,08398	0,08315
II	18,59	0,08354	0,08266
			M.-W. = 0,0829

$m_4 = 0{,}00007733$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,79°	0,03194	
I	17,86	0,02726	0,02733
I	10,22	0,02378	
II	18,29	0,02810	0,02795

$\Delta = 1{,}92\,\%$ M.-W. = 0,02764

$m_6 = 0{,}000007733$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
II	18,30°	0,00381	0,00379

Chlorcalcium ($\frac{1}{2}CaCl_2$).

$p = 0{,}982\,\%$; $s = 0{,}796$; $l_a = 0{,}000920 \cdot 18^{-8}$.

$m_1 = 0{,}1412$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,04°	4,267	
I	17,90	4,007	4,011
I	11,30	3,743	
II	18,47	4,025	4,007

$\Delta = 0{,}95\,\%$; M.-W. = 4,01

$m_2 = 0{,}01408$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,04°	1,004	
I	17,56	0,9292	0,9337
I	10,90	0,8510	
II	18,10	0,9302	0,9292

$\Delta = 1{,}1\,\%$ M.-W. = 0,932

$m_3 = 0{,}001403$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,12°	0,1884	
I	17,88	0,1675	0,1678
I	9,69	0,1476	
II	18,21	0,1690	0,1685

$\Delta = 1{,}48\%$ M.-W. = 0,168

$m_4 = 0{,}0004436$

I	18,06°	0,06383	0,0638

$m_5 = 0{,}0001400$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,53°	0,02780	
I	17,71	0,02475	0,02485
I	10,61	0,02240	
II	18,07	0,02463	0,02461

$\Delta = 1{,}36\%$ M.-W. = 0,0247

$m_6 = 0{,}00004417$

I	18,24°	0,009838	0,00981

Calcium nitricum ($\frac{1}{2}CaN_2O_6$).

$p = 1{,}116\%$; $s = 0{,}7994$; l_a 0,00101 . 10^{-8}.

$m_1 = 0{,}1090$[1])

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
II	18,18°	1,827	1,823

$m_2 = 0{,}03064$

I	25,69°	0,9736	
I	17,73	0,8482	0,8513
I	9,25	0,7492	
II	18,59	0,8586	0,8519

$\Delta = 1{,}33\%$ M.-W. = 0,852

$m_5 = 0{,}0000969$

I	18,42°	0,01612	0,01600
II	18,25	0,0159	0,01583

M.-W. = 0,0159

$m_7 = 00000969$

II	17,89°	0,003079	0,00309

$m_3 = 0{,}003064$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	18,10°	0,2093	0,2090
II	18,78	0,2110	0,2086

M.-W. = 0,209

$m_4 = 0{,}0003064$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,77°	0,04594	
I	18,57	0,04073	0,04033
I	10,90	0,03524	
II	18,61	0,04142	0,04100

$\Delta = 1{,}76\%$ M.-W. = 0,0407

$m_6 = 0{,}00003064$

II	18,07°	0,006376	0,00637

Methylalkohol als Lösungsmittel.

Die Ausgangslösungen, deren Molecülzahl durch Analyse ermittelt wurde, konnten auf ihre Leitfähigkeit nicht untersucht werden, da bei der Widerstandsbestimmung in den zu Gebote stehenden Gefässen III und IV Polarisation auftrat. Es wurden daher nur die verdünnteren Lösungen berücksichtigt. Ich begnügte mich hiermit, weil das Ziel meiner Arbeit vor allem die Ermittelung der molecularen Endleitfähigkeit war. Die

1) Die Werthe für die Leitfähigkeit der ersten Lösung können um 2 Proc. fehlerhaft sein, da der Inhalt der Lösung im Widerstandsgefässe durch Schätzung nach Marken im Glase gewonnen wurde.

Widerstandsbestimmungen sind möglichst in der Nähe der Temperatur von 18° ausgeführt worden. Die Temperaturcoefficienten sind weniger regelmässig festgestellt worden; die zur Umrechnung auf genau 18° verwendeten entstammen meist früheren Untersuchungen, welche auf Grund von Ungenauigkeiten, die nach einer anderen Richtung liegen, nicht zur Veröffentlichung geeignet erscheinen. Da die Temperaturcoefficienten verhältnissmässig klein sind, auch für die höheren Verdünnungen sich wenig ändern, so glaube ich mich eines wesentlichen Fehlers nicht schuldig gemacht zu haben, noch dazu, da die Intervalle, für welche die Umrechnung erfolgte, nicht gross sind. Die durch frühere Untersuchungen ermittelten Temperaturcoefficienten finden sich am Kopfe der Tafeln für die einzelnen Salze eingeklammert zugleich mit den Molecülzahlen der Lösungen, zu welchen sie gehören.

Kalium aceticum ($KC_2H_3O_2$).

$p = 4{,}854\%$; $s = 0{,}8196$; $m_0 = 0{,}4064$; $l_m = 0{,}0144 . 10^{-8}$

[$m = 0{,}0455 : \Delta = 1{,}21\%$; $m = 0{,}00144 : \Delta = 1{,}31\%$].

$m_1 = 0{,}04064$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
IV	18,20°	18,78	18,72
	$m_3 = 0{,}001286$		
III	18,92°	0,8780	0,8674
IV	19,15	0,8814	0,8681
			0,868
	$m_5 = 0{,}0001286$		
III	18,14°	0,1046	0,1044
IV	18,45	0,1068	0,1061
			0,1052

$m_2 = 0{,}004064$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
III	18,26°	2,563	2,55
IV	18,28	2,541	2,53
			2,54
	$m_4 = 0{,}0004064$		
III	18,66°	0,2982	0,2956
IV	18,28	0,2961	0,2950
			0,2953

Natrium aceticum ($NaC_2H_3O_2$).

$p = 1{,}275\%$; $s = 0{,}8004$; $m_0 = 0{,}1244$; $l_m = 0{,}0157 . 10^{-8}$

[$m = 0{,}04468$: $\Delta = 1{,}25\%$].

$m_1 = 0{,}03933$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
III	17,14°	16,46	16,63
IV	17,05	16,30	16,49
			16,56

$m_2 = 0{,}003933$

G	T	$l . 10^8$	$l_{18} . 10^8$
III	17,65°	2,281	2,291
IV	17,60	2,264	2,275
			2,283

$m_3 = 0{,}001244$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	17,95°	0,7795	0,7800
IV	18,30	0,7853	0,7822
			0,781

$m_4 = 0{,}0003933$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	18,05°	0,2664	0,2662
IV	17,90	0,2648	0,2652
			0,2657

$m_5 = 0{,}0001244$

III	18,05°	0,09614	0,09608
IV	17,80	0,09610	0,09628
			0,0962

Jodkalium (KJ).

$p = 3{,}61\%$; $s = 0{,}8174$; $m_0 = 0{,}1778$; $l_m = 0{,}009312 \cdot 10^{-8}$.

$[m = 0{,}2041 : \Delta = 1{,}25\%$; $m = 0{,}000677 : \Delta = 1{,}23\%]$.

$m_1 = 0{,}0177$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	18,00°	12,56	12,56
IV	18,14	12,46	12,44
			12,50

$m_2 = 0{,}00176$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	18,05°	1,468	1,467
IV	17,91	1,462	1,464
			1,466

$m_3 = 0{,}0005565$

III	17,97°	0,4867	0,4869
IV	18,16	0,4843	0,4833
			0,485

$m_4 = 0{,}000176$

III	18,20°	0,1627	0,1623
IV	18,02	0,1620	0,1620
			0,162

$m_5 = 0{,}00005565$

III	18,18°	0,05814	0,05801
IV	18,10	0,05808	0,05801
			0,0580

Jodnatrium (NaJ).[1])

$p = 4{,}44\%$; $s = 0{,}8268$; $m_0 = 0{,}245$; $l_m = 0{,}008816 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}0245$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	18,10°	15,74	15,72
IV	18,30	15,64	15,65
			15,68

$m_2 = 0{,}00245$

G	T	$l.10^8$	$l_{18}.10^8$
III	18,26°	1,876	1,870
IV	18,12	1,873	1,870
			1,87

$m_3 = 0{,}0007749$

III	17,99°	0,6237	0,6237
IV	18,10	0,6223	0,6215
			0,623

$m_4 = 0{,}000245$

III	18,23°	0,2114	0,2108
IV	18,26	0,2119	0,2112
			0,211

$m_5 = 0{,}0000775$

III	18,21°	0,07355	0,07336
IV	18,16	0,07360	0,07347
			0,0734

1) Zu der Umrechnung auf 18° ist der bei KJ gefundene Temperaturcoefficient $\Delta = 1{,}25\%$ benutzt worden.

Chlorlithium (LiCl).

$p = 1{,}42\,\%$; $s = 0{,}8062$; $m_0 = 0{,}269$; $l_m = 0{,}0108 \cdot 10^{-8}$.

$m_1 = 0{,}0852$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,03°	34,58	34,57
IV	17,64	33,83	33,99
			34,2

$m_2 = 0{,}00852$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 18^8$
III	25,30°	5,411	
III	17,62	4,897	4,922
III	10,00	4,438	
IV	18,10	4,912	4,906

$\Delta = 1{,}29\,\%$ M.-W. = 4,91

$m_3 = 0{,}00269$

III	17,88°	1,684	1,686
IV	16,97	1,659	1,681
			1,684

$m_4 = 0{,}000852$

III	17,31	0,5624	0,5674
IV	17,83	0,5650	0,5662
			0,567

$m_5 = 0{,}000269$

IV	17,90°	0,1930	0,1933
			0,1933

$m_6 = 0{,}0000852$

III	18,00°	0,06923	0,06923
IV	17,85	0,06932	0,06945
			0,0693

Temperaturcoefficient.

Werfen wir einen Blick auf die Tabellen der äthylalkoholischen Lösungen, so tritt unverkennbar zu Tage, dass bei allen Salzen mit zunehmender Verdünnung der Temperaturcoefficient wächst; die erreichten Endwerthe liegen zwischen ziemlich engen Grenzen. Ein gleiches Verhalten ist für wässerige Lösungen von geringerer Concentration von F. Kohlrausch[1]) festgestellt worden. Auch für Lösungen in Gemischen von Wasser und Aethylalkohol weist C. Stephan[2]) nach, dass mit wachsendem Lösungsgehalt der Temperaturcoefficient abnimmt. Die Zahl der von mir für die methylalkoholischen Lösungen beobachteten Temperaturcoefficienten ist zu gering; auch sind dieselben zu wenig voneinander verschieden, als dass ein sicherer Schluss statthaft erscheint. Doch glaubt R. J. Holland[3]) auch für diese Art von Lösungen aus seinen Beobachtungen folgern zu dürfen, dass mit zunehmender Verdünnung ein Wachsen des Temperaturcoefficienten stattfindet. Es mag daher der letzte Satz eine allgemeinere Bedeutung besitzen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 222. 1885.
2) C. Stephan, Wied. Ann. **17.** p. 693. 1882.
3) R. J. Holland, Wied. Ann. **50.** p. 279. 1893.

Die von G. Wiedemann, Grotrian u. a. gefundenen Beziehungen zwischen electrischer Leitfähigkeit und innerer Beibung veranlassten mich, den Temperaturcoefficienten der letzteren für die verschiedenen Lösungsmittel näher ins Auge zu fassen. Ich bestimmte die innere Reibung des Aethylalkohols und des Methylalkohols für einige Temperaturen nach der Methode des Ausfliessens aus Capillarröhren. Das Ergebniss ist in den ersten beiden Tafeln verzeichnet, die dritte enthält die entsprechenden Zahlen für Wasser, aus der von O. E. Meyer gegebenen Formel berechnet.

C_2H_6O		CH_4O		H_2O	
T	η	T	η	T	η
26,30°	1,0487	26,00°	0,5636	18,0°	1,059
18,40	1,2216	18,00	0,6374	26,00	0,8756

$\Delta\eta = \left(\frac{\eta_{18} - \eta_{26}}{8 \cdot \eta_{18}} \cdot 100\right) = 1{,}78\%$ $\quad \Delta\eta = 1{,}45\%$ $\quad \Delta\eta = 2{,}16\%$

Stellen wir nun die Temperaturcoefficienten der äussersten Verdünnungen für die einzelnen Lösungsmittel zusammen, indem wir die für Wasser den Beobachtungen von F. Kohlrausch entnehmen, so erhalten wir folgende Tafel:

	LiCl	KJ	NaJ	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$	NaCl	$AgNO_3$	Δ_l Mittel	Δ_η
C_2H_6O	1,93%	1,85%	1,85%	1,71%	1,72%	1,92%	1,92%	1,84%	1,78%
H_2O	2,32	2,19	—	2,29	—	2,38	2,21	2,28	2,16
CH_4O	—	—	—	—	—	—	—	1,3	1,45

Die Werthe von Δ_l und Δ_η sind bei dem Aethylalkohol und dem Wasser wenig voneinander verschieden, für den Methylalkohol ist eine grössere Differenz vorhanden. Jedenfalls tritt für die drei Lösungsmittel bei den höheren Verdünnungen ein Parallelismus zwischen dem Temperaturcoefficienten der electrischen Leitfähigkeit und dem der inneren Reibung in unverkennbarer Deutlichkeit hervor.

Moleculare Leitfähigkeit.

Der Berechnung der molecularen Leitfähigkeit ist der Mittelwerth zu Grunde gelegt, welcher in den Zusammenstellungen der Leitfähigkeiten sich unter $l_{18} \cdot 10^8$ befindet. Vor

Aethylalkohol.

$KC_2H_3O_2$		$NaC_2H_3O_3$		KJ		NaJ		LiCl		NaCl		$AgNO_3$	
$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$
878	82,76	942	62	370,9	224,7	1152	179,5	1689	101,4	29,3	278	250	136,3
88,8	171,8	96,1	157,5	37,09	322,5	364,2	219,8	165,3	191,8	2,93	331,8	25,0	246,3
8 92	269,8	9,78	230,5	3,709	431,2	35,65	305,2	16,53	265	0,927	343,7	2,50	327,6
2,838	292,5	3,12	247,3	1,173	452	3,565	359,0	5,23	288,8	0,293	350	0,7733	343,6
0,9036	303,0	0,996	255,1	0,3648	458,5	1,127	371,6	1,647	298,3	—	—	0,2445	350
0,2825	308	—	—	—	—	0,3565	376	0,5194	304	—	—	0,0773	353

Aethylalkohol.

$\frac{1}{2}CaCl_2$		$\frac{1}{2}CaN_2O_6$		$KC_2H_3O_2$		$NaC_2H_3O_2$		KJ		NaJ		LiCl	
$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$	$m.10^4$	$\lambda.10^8$
1412	28,3	1090	16,74	406,4	460,7	393,3	420,6	177	706,2	245	638,3	852	401,4
140,8	66,7	306,4	27,8	40,64	621,6	39,33	576,4	17,6	828	24,5	759,5	85,2	575,4
14,03	119,2	30,64	67,8	12,86	664	12,44	615,4	5,565	854,8	7,75	792,4	26,9	621
4,436	141,7	3,064	129,2	4,064	691,3	3,933	635,6	1,76	868,3	2,45	823	8,52	652,6
1,400	170,1	0,969	153,2	1,286	706,7	1,244	647,3	0,5565	875	0,775	834	2,69	677
0,4417	201	0,3064	175	—	—	—	—	—	—	—	—	0,852	687
		0,0969	214,4										

Methylalkohol.

der Division mit der Molecülzahl ist im Anschluss an Kohlrausch die Leitfähigkeit l_a des Lösungsmittels in Abzug gebracht, sodass für die nachfolgenden Tafeln gilt: $\lambda = (l_{18} - l_a)/m$.

Die molecularen Leitfähigkeiten setzen bei dem Aethylalkohol mit sehr geringen, bei dem Methylalkohol mit etwas höheren Werthen ein; in beiden Lösungsmitteln wachsen sie mit zunehmender Verdünnung ähnlich wie bei dem Wasser. Die Leitfähigkeiten der einwerthigen Salze nähern sich in ziemlich gleichartiger Weise ersichtlich einem Grenzwerthe. Die bei den zweiwertigen Verbindungen machen hiervon eine Ausnahme, insofern sie bereits bei einer grösseren Molecülzahl sich einem Grenzwerthe zu nähern anfangen, um dann von neuem wieder stärker anzuwachsen.[1]) Betrachten wir den Gang der Zunahme in den einzelnen Lösungsmitteln, so erhöht sich beispielsweise die Leitfähigkeit des essigsauren Kalis um ungefähr $^1/_3$ ihres Werthes: im Wasser beim Uebergang von der Molecülzahl $m = 1$ zu $m = 0{,}1$, im Methylalkohol von $m = 0{,}04$ zu $m = 0{,}004$, im Aethylalkohol von $m = 0{,}004$ zu $m = 0{,}0004$. Es scheint also ein gleich starkes procentuales Anwachsen der molecularen Leitfähigkeit für dasselbe Intervall der Molecülzahlen sich mit zunehmendem Moleculargewicht des Lösungsmittels nach den höheren Verdünnungen hin zu verschieben.

---

1) Eine Arbeit von A. Schlamp — Inaug.-Diss., Giessen 1894 — veranlasst mich, dieses eigenthümliche Verhalten näher zu beleuchten. Derselbe findet, dass die moleculare Endleitfähigkeit von den untersuchten einwerthigen Salzen in wässeriger Lösung ungefähr sechsmal so gross ist, als diejenige in propylalkoholischer Lösung. Für ($^1/_2 CaCl_2$) ist dagegen der Quotient der entsprechenden Leitungsvermögen gleich 12,6.

Stellt man nun die molecularen Leitfähigkeiten von ($^1/_2 CaCl_2$) und ($^1/_2 CaN_2O_6$) graphisch dar, indem man z. B. log m als Abscisse und $\lambda/50$ als Ordinate abträgt, so zeigen die beiden Curven je einen Wendepunkt. Ermittelt man für diesen die moleculare Leitfähigkeit, so ist dieselbe halb so gross als der Werth, welcher sich ergeben würde, wenn die beiden Verbindungen in entsprechender Weise wie die einwerthigen Salze (p. 354) einen Endwerth in äusserster Verdünnung erreichten.

Es setzen also die beiden Verbindungen des zweiwerthigen Ca in Aethylalkohol vorübergehend zu einer Annäherung an einen Grenzwerth an, und zwar da, wo die moleculare Leitfähigkeit die Hälfte des zu erwartenden Endwerthes ausmacht: in Propylalkohol wird diese Hälfte als Grenzwerth für die äusserste Verdünnung von ($^1/_2 CaCl_2$) erreicht.

Verdünnungsgesetz.

Ostwald hat aus der Analogie der Lösungen mit den Gasen unter Annahme der Dissociation der Molecüle in ihre Jonen theoretisch ein Verdünnungsgesetz abgeleitet, welches er für die molecularen Leitfähigkeiten der Electrolyte im Wasser bestätigt findet. Dasselbe lautet:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K.$$

Es ist $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ der von Arrhenius eingeführte Activitätscoefficient, v die Anzahl der Liter, welche auf 1 Grammmolecül kommen, K eine Constante.

Prüfen wir diese Beziehung an den im Vorhergehenden untersuchten Lösungen, indem wir den Endwerth der molecularen Leitfähigkeit späteren Entwickelungen entnehmen und beachten, dass $v = 1/m$ ist, so ergiebt sich:

in Aethylalkohol						in Methylalkohol					
KJ		NaJ		$KC_2H_3O_2$		KJ		NaJ		KC_2H_3O	
$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^2$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^2$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^2$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^2$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^2$	$m \cdot 10^4$	K
371	1,73	1152	4,43	878	0,86	177	5,18	245	5,29	406	4
37,1	0,61	364	2,57	88,8	0,62	17,6	1,98	24,5	1,67	40,6	1
3,71	0,52	35,7	0,95	8,92	0,54	5,57	1,11	7,75	0,86	12,9	1
1,173	0,65	3,57	0,33	2,84	0,49	1,76	0,53	2,45	0,55	4,06	0

Der Werth von K zeigt sich also für die Lösungen in Aethyl- wie in Methylalkohol keineswegs constant; das vorstehende Gesetz besitzt hier keine Gültigkeit. [1])

Um eine sichere Grundlage für die Berechnung der molecularen Endleitfähigkeit zu gewinnen und um weiter das untersuchte Gebiet für Zwischenwerthe der Molecülzahlen zugänglich zu machen, habe ich empirisch eine Beziehung zwischen

1) a. Ostwald hat bereits in seiner „Allg. Chemie" (1) **2.** p. 707 auf diese Abweichung bei den äthylalkoholischen Lösungen aufmerksam gemacht, ohne eine Erklärung derselben zu geben. b. Für die Lösungen in Propylalkohol (l. c. p. 349) besitzt das Gesetz gleichfalls keine Gültigkeit. Es ist z. B.

für NaJ:	$m \cdot 10^4$	1552	541	180	60
	$K \cdot 10^2$	2,67	1,79	0,98	0,64

λ und m festzustellen gesucht. Es ist dies bis zu einem gewissen Grade gelungen durch die Formel:

$$\lambda = \frac{a}{1 + b\,m^{1/3} + c\,.\,m^{2/3}},$$

in welcher a, b, c Constanten sind. Dieselbe beherrscht die methylalkoholischen Lösungen, soweit sie zur Untersuchung kamen, vollständig; beim Aethylalkohol fallen die concentrirteren Lösungen heraus.

In den folgenden Tafeln, in welchen sich für die einzelnen Salze die Constanten a, b, c gegeben finden, ist beim Aethylalkohol die Molecülzahl vermerkt, von welcher ab die Formel gilt. Die Abweichungen betragen im Mittel ziemlich $^1/_2$ Proc. und überschreiten 1 Proc. nur bei der vierten Lösung des Jodnatriums in Methylalkohol, bei welcher die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert $1^1/_4$ Proc. ausmacht.

Aethylalkohol.

$m.10^4$	$KC_2H_3O_2$ 88,8	$NaC_2H_3O_2$ 96,1	KJ 37,1	NaJ 35,65	LiCl 16,53	$AgNO_3$ 25,0	NaCl 29,3
a	309	261	460	394	321	354	359
b	−0,584	−0,184	−0,679	0,991	1,04	−0,443	0,585
c	21,3	15,44	22,1	6,041	6,25	26,3	10,3

Methylalkohol.

a	732	672	896	858	701	—	—
b	0,588	0,444	0,384	0,765	0,522	—	—
c	3,26	3,87	2,49	1,44	2,67	—	—

In der gegebenen Formel ist $m^{1/3}$ nichts anderes als der reciproke Werth der mittleren Entfernung r zweier Salzmolecüle. Von Interesse ist, dass diese Grösse auch in den verdünnteren wässerigen Lösungen der einwerthigen Salze eine bedeutungsvolle Rolle inne hat. F. Kohlrausch[1]) findet, dass dieselben mit grosser Annäherung sich darstellen lassen durch die Gleichung:

$$\lambda = a - b\,.\,\frac{1}{r}$$

Die in den Tafeln für a verzeichneten Werthe sind als die

1) l. c. p. 201.

Endwerthe anzusehen, welche die molecularen Leitfähigkeiten für eine unendliche grosse Verdünnung erreichen; denn für $m = 0$ wird $\lambda_\infty = a$.

Leitfähigkeit und Siedepunktserhöhung.

Arrhenius[1]) erklärt die Anomalien, welche wässerige Lösungen von Electrolyten in Bezug auf die moleculare Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung zeigen, durch die Annahme eines mit wachsender Verdünnung zunehmenden Zerfalles der Salzmolecüle in ihre Ionen. Er setzt voraus, dasr für die electrolytische Leitung nur die dissocirten Molecüle in Betracht kommen, und ist so im Stande, die Aenderung des osmotischen Druckes aus der electrischen Leitfähigkeit abzuleiten. Im ersten Bande der Zschr. f. phys. Ch. berechnet er das Verhältniss i des thatsächlichen vorhandenen osmotischen Druckes zu demjenigen, welcher bei normalen Verhalten zu erwarten wäre, einerseits aus der electrischen Leitfähigkeit, andererseits aus der Gefrierpunktserniedrigung und findet für beide Werthe eine ziemlich gute Uebereinstimmung. Indem ich des Näheren auf die vorgenannte Arbeit verweise, gebe ich im Folgenden eine entsprechende Doppelbestimmung von i für die alkoholischen Lösungen.

J. Wölfer[2]) hat für einige Salze die Siedepunktserhöhungen der äthylalkoholischen Lösungen bestimmt. Entnehmen wir seiner Arbeit für die entsprechenden Molecülzahlen die aus der Siedepunktserhöhung berechneten Moleculargewichte M', so ergiebt sich, wenn mit M die wirklichen Molecnlargewichte bezeichnet werden:

$$i_1 = \frac{M}{M'}.$$

Andererseits folgt aus der electrischen Leitfähigkeit

$$i_2 = 1 + (\varkappa - 1)\alpha,$$

wo $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$[3]) zu setzen ist und $k = 2$ (für die in Betracht kommenden einwerthigen Salze). Es entsteht folgende Tafel:

1) Arrhenius, Zschr. f. phys. Chem. **1.** p. 631. 1887.

2) J. Wölfer Inaug.-Diss. Halle 1894.

3) Die Berechnung von α geschieht unter der Annahme, dass das Postulat der Dissociationstheorie, dass bei electrolytischen Lösungen in äusserster Verdünnung sämmtliche Molecüle in ihre Ionen zerfallen sind, für die äthylalkoholischen Lösungen zu Recht besteht.

	p	i_s	α	i_λ		p	i_s	α	i_λ
LiCl	0,90%	1,35	0,32	1,32	NaJ	2,14%	1,27	0,45	1,45
KJ	0,78	1,29	0,49	1,49	NaJ	0,68	1,51	0,56	1,56
$KC_2H_3O_2$	1,07	1,18	0,27	1,27	$NaC_2H_3O_2$	0,97	1,01	0,24	1,24
$AgNO_3$	0,583	1,65	0,38	1,38					

Vergleichen wir die für i_s und i_λ gefundenen Werthe, so zeigt sich nur in drei Fällen eine annähernde Uebereinstimmung. Für das essigsaure Natron ist die Siedepunktserhöhung normal, während i_λ auf eine merkliche Dissociation hinweist. Es ist i_λ für 18° berechnet, wohingegen i_s für 78° gilt. Da der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit für die concentrirteren Lösungen verschieden von dem für die verdünnteren ist, so wird α für die in Betracht kommenden Lösungen von der Temperatur abhängig sein. Inwieweit dieser Umstand eine grössere Uebereinstimmung der beiden Werthe von i bewirken kann, lässt sich allgemein aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht ersehen. Jedenfalls jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass bei $NaC_2H_3O_2$ der Werth von α für 78° auf 0,01 herabsinkt.

Schlamp[1]) hat eine entsprechende Doppelbestimmung von i für Lösung in Propylalkohol durchgeführt. Er findet gleichfalls keine Uebereinstimmung und erklärt im Anschluss an Arrhenius die auftretende Abweichung durch eine theilweise Zusammenlagerung von inactiven Molecülen.

Vergleich der molecularen Endleitfähigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Stellen wir die Endwerthe $\lambda_{(a)}$ und $\lambda_{(m)}$[2]) der molecularen Leitfähigkeiten im Aethyl- und Methylalkohol zusammen mit den von F. Kohlrausch für die wässerigen Lösungen gefundenen $\lambda_{(w)}$, so ergiebt sich folgende Tabelle:

1) l. c. p. 27.

2) Die von J. Holland — l. c. p. 259 — im Methylalkohol untersuchten Electrolyte lassen wegen der geringen Zahl der Beobachtungen eine sichere Berechnung der Endwerthe nicht zu.

	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3C_2$	KJ	NaJ	LiCl	$AgNO_3$	NaCl	Mittel
$\lambda_{(a)}$	309	261	460	394	321	354	359	—
$\lambda_{(m)}$	732	672	896	858	701	—	—	—
$\lambda_{(w)}$	940	—	1220	—	960	1090	1030	—
$\lambda_{(m)}/\lambda_{(a)}$	2,37	2,57	1,95	2,18	2,18	—	—	2,25
$\lambda_{(w)}/\lambda_{(a)}$	3,04	—	2,65	—	2,99	3,08	2,87	2,92

Es werden also aus den äthylalkoholischen Leitfähigkeiten diejenigen der anderen Lösungsmittel durch Multiplication mit einem Factor erhalten, der für den Methylalkohol in der Nähe von 2,25, für Wasser in der Nähe von 2,92 liegt.[1])

Aus der Thatsache, dass bei 7 von den untersuchten 9 Lösungen die moleculare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung einem Grenzwerthe zustrebt, würde im Sinne der Theorie von Arrhenius zu folgern sein, dass die Dissociation in den verdünntesten Lösungen bereits eine nahezu vollständige geworden ist. Hiernach scheint es nicht angängig, den geringeren Werth der Endleitfähigkeit der alkoholischen Lösungen mit dem von Nernst[2]) aufgedeckten Zusammenhange zwischen Dissociationsgrad und Dielectricitätsconstante in Beziehung zu setzen.

Beim Aethylalkohol und beim Wasser, für welche die innere Reibung nicht sehr von einander abweichende Werthe aufweist — $\eta_w/\eta_a = 0{,}861$ — zeigt sich ein ziemlich deutlicher Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und dem reciproken Werth des Moleculargewichts

$$\left(\frac{\lambda_w}{\lambda_a} = 2{,}92\,; \quad \frac{M_w}{M_a} = 2{,}56\right);$$

beim Aethylalkohol und beim Methylalkohol, für welche die innere Reibung wesentlich verschieden ist, — $\eta_m/\eta_a = 0{,}518$ —, ist dies weniger der Fall.

Jedenfalls darf auf Grund der vorstehenden Zahlen als sicher ausgesprochen werden, dass mit wachsendem Molecular-

1) Für LiCl und NaI in propylalkoholischer Lösung weist Schlamp — l. c. p. 25 — nach, dass der Endwerth der molecularen Leitfähigkeit ungefähr die Hälfte des entsprechenden Werthes in äthylalkoholischer Lösung ausmacht.

2) Nernst, Gött. Nachr. 1893, Hft. 12.

gewicht des Lösungsmittels die moleculare Endleitfähigkeit eines Electrolyten kleiner wird.

Der letztere Satz besitzt sehr wahrscheinlich auch für Essigsäure als Lösungsmittel Gültigkeit. Eine Lösung von essigsaurem Kali wies eine ungefähr viermal so geringe Leitfähigkeit als eine gleichprocentige äthylalkoholische Lösung desselben Salzes auf. Obgleich diese Untersuchungen noch nicht zum Abschluss gelangten, darf doch die eigenthümliche Thatsache hervorgehoben werden, dass hier mit zunehmender Verdünnung die moleculare Leitfähigkeit zunächst stark abnahm, um erst später wieder anzuwachsen. Ein ähnliches Verhalten ist von Cattaneo[1]) für Lösungen in Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen worden.

Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse.

1. Die molecularen Leitfähigkeiten der in Aethyl- und Methylalkohol untersuchten Electrolyte wachsen mit abnehmendem Lösungsgehalt; in äusserster Verdünnung nähern sie sich — ausgenommen bei $CaCl_2$ und CaN_2O_6 in Aethylalkohol — einem Grenzwerthe.

2. Die Endwerthe der molecularen Leitfähigkeiten für Aethyl- und Methylalkohl ergeben sich aus den entsprechenden Werthen für Wasser durch Multiplication mit einem Factor, der für den ersteren in der Nähe von 0,34, für den letzteren in der Nähe von 0,73 liegt. — Die electrische Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Moleculargewicht des Lösungsmittels ab.

3. Die Temperaturcoefficienten der äthylalkoholischen Lösungen wachsen mit zunehmender Verdünnung.

4. Bei dem Aethyl- und Methylalkohol ist — ebenso wie bei dem Wasser — für die höheren Verdünnungen der Temperaturcoefficient der electrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich von dem der inneren Reibung verschieden.

5. Die untersuchten äthyl- und methylalkoholischen Lösungen fügen sich nicht dem Verdünnungsgesetz von Ostwald.

---

1) C. Cattaneo, Beibl. **18.** p. 219. 1894.

6. Die Siedepunktserhöhung bei den äthylalkoholischen Lösungen auf Grund einer gleich einfachen Anschauung, wie bei den wässerigen Lösungen aus der electrischen Leitfähigkeit zu berechnen, erscheint nicht zulässig.

Zum Schluss sei es mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dorn für die mir bei meinen Untersuchungen zu theil gewordene Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Halle, März, 1894.

7. *Ueber die Strahlung electromagnetischer Energie im Raume; von Kr. Birkeland.*

Einleitung.

1. Wie bekannt hat Prof. Poynting — von den Maxwell'schen Gleichungen für ein electromagnetisches Feld ausgehend — eine Relation hergeleitet, welche zeigt, dass der Zuwachs an Energie innerhalb einer geschlossenen Fläche sich durch ein über dieselbe ausgedehntes Flächenintegral ausdrücken lässt.

Er findet nämlich[1]):

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} \dfrac{\partial (S+W)}{\partial t} = \dfrac{1}{4\pi A}\displaystyle\int [(NY - MZ)\cos(\mathfrak{n}, x) \\ \qquad + (LZ - NX)\cos(\mathfrak{n}, y) + (MX - LY)\cos(\mathfrak{n}, z)]\, d\omega. \end{cases}$$

S bezeichnet hier die electromagnetische Energie, W die daraus in andere Form verwandelte Energie innerhalb unserer Fläche. XYZ und LMN sind beziehungsweise die Componenten der electrischen und magnetischen Kräfte E und H in den von Prof. Hertz benutzten Einheiten[2]), A ist die reciproke Lichtschnelligkeit, und cos (n, x) etc. sind die Richtungscosinusse für die Normale des Flächenelementes.

Prof. Poyntig nimmt nun geradezu an, dass die Energiestrahlung durch jedes Flächenelement wirklich einer einfachen Elementzertheilung dieses Integrales entspricht, oder er definirt vielmehr die Energiestrahlung so, und indem er diese Annahme geometrisch interpretirt, gelangt er dazu die Energieströmung in einem Punkte durch einen Vector darzustellen:

$$\text{(II)} \qquad J = \frac{E \cdot H \sin(E, H)}{4\pi A}.$$

Dieser Vector, den wir der Bezeichnung Prof. Poincaré's gemäss einen Strahlervector[3]) nennen, steht senkrecht auf die

1) Poynting, Phil. Trans. p. 343. 1884.
2) Hertz, Ausbreitung der electrischen Kraft. p. 212.
3) Poincaré, Electricicé et Optique. **2.** p. 187.

Ebene durch E und H, und ist als positiv zu rechnen nach der Richtung zu, in welcher sich eine rechtsdrehende Schraube bewegen wird, wenn der Kopf derselben auf kürzestem Wege von positivem E nach positivem H gedreht wird.

Interessant ist es, dass eine ähnliche Zertheilung von Integralen wie die oben angegebene sich auch als hinlänglich erwiesen hat, um von dem Standpunkte der Maxwell'schen Gleichungen Gesetze und nützliche Begriffe wiederzufinden, die den üblichen Theorien angehören, und die der älteren Anschauung von Kraftwirkung aus der Ferne ihren Ursprung verdanken. Man könnte das Ampère'sche Gesetz nennen, die Elementarvertheilung der electrischen Strömungen in Leitern und die der wahren und freien Electricität etc.

Dass nun die oben angegebene ziemlich matemathische Definition eines Strahlvectors ohne weiteres von einer physikalischen Wirklichkeit gedeckt werden wird, kann von vornherein nicht als gegeben betrachtet werden; schon Prof. Hertz spricht sich in seinem oben citirten Buche mit Vorbehalt [1]) über diesen Punkt aus.

Zwar werden wir nie bei unseren quantitativen Messungen über Energie Resultate erhalten, welche mit der Theorie Poynting's in Widerspruch stehen werden; dies kommt aber daher, dass wir Energiemengen nur innerhalb einer geschlossenen Fläche messen können, und hier kommt *das Flächenintegral* zur Anwendung, welches direct auf den Maxwell'schen Gleichungen beruht.

Dagegen wird man möglicherweise die Richtung des Energiestrahlvectors einer experimentellen Prüfung unterwerfen können, insofern man wenigstens die Fortpflanzung der electrischen und magnetischen Induction im Raume feststellen kann.

Der Energiestrahlvector wird nämlich nur solange unabhängig von allen sich im Felde bewegenden Inductionsröhren bleiben, wie man der inneren Mechanik unwissend gegenübersteht, welche sich in den electrischen und magnetischen Erscheinungen zu erkennen gibt, d. h. solange man sich keine vollständige mechanische Anschauung darüber *gebildet hat.*

Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel:

---

1) Hertz, Abh. p. 234.

Es bewege sich im leeren Raume eine homogene Kugel, die keinen äusseren Einwirkungen unterworfen ist.

Jeder wird dann sagen, dass die vorhandene kinetische Energie genau der geradlinigen Bahn der sich im Raume bewegenden Kugel folgt. Es ist in diesem Falle klar, wieviel Energie jedes Flächenelement durchsetzt und wie man einen Strahlvector auf natürlicher mechanischer Grundlage definiren kann. Wirkt aber eine Kraft auf diese Kugel, z. B. die Gravitation von einem anderen jetzt im Raume gedachten Körper, so wird die Frage der Energiestrahlung sofort sehr mystisch.

Zwei Wege scheinen dann möglich zu sein.

Entweder kann man *mathematisch*, und zwar wie im Folgenden ersichtlich, auf unendlich verschiedene Weise die Energiestrahlung so definiren, dass in jedem Augenblick sich die richtige Menge Energie innerhalb jeder betrachteten geschlossenen Fläche sich befindet, *oder* man muss eine mechanische Erklärung der wirkenden Kraft suchen — wie es Le Sage[1]) gethan hat —, wobei es denkbar ist, dass man zu der Möglichkeit einer *mechanischen Definition* des Strahlvectors zurückkommt.

Ich habe diese Theorie Le Sage's erwähnt, weil die sich mit ungeheurer Geschwindigkeit fortbewegenden „ultramundanen Corpuskeln" einen gerade so unmittelbaren Eindruck der Energiestrahlung in uns hervorrufen, wie es früher die von keinen äusseren Einwirkungen beeinflusste träge Kugel gethan hat.

Leider können diese Betrachtungen hier nicht weiter durchgeführt werden, weil, wie es Maxwell in seiner Abhandlung „Atom"[2]) gezeigt hat, man bei einem näheren Eingehen auf Le Sage's Theorie auf bedeutende Schwierigkeiten in Bezug auf das Princip der Erhaltung der Energie stösst.

Was nun die Fortpflanzung der oben besprochenen Inductionen durch das Medium hindurch betrifft, so geben uns schon die Hertz'schen Versuche recht klare Vorstellungen darüber.

---

1) Le Sage, Lucrèce Newtonien (Nouv. mém. de l'acad. de Berlin 1782).

2) Maxwell, Scientific papers p. 475 ff.

Es handelt sich hier zwar nur um Inductionen, die senkrecht zu ihrer Richtung mit Lichtgeschwindigkeit sich fortpflanzen, und wir haben gelehrt, dass die electrischen Wellen den gewöhnlichen Gesetzen der Lichtwellen folgen, was dann in Einklang mit der electromagnetischen Lichttheorie steht.

Einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) von Hrn. Sarasin und mir zufolge scheint nun aber doch die Möglichkeit gegeben zu sein, auch die Fortpflanzung *solcher* Inductionsröhren feststellen zu können, die sich nach viel complicirteren Gesetzen im Raume bewegen.

Theoretisch ist die Bewegung von Inductionsröhren zuerst von Prof. Poynting behandelt worden, welcher in einer späteren Arbeit[2]) versucht „to make assumptions as to the transfer of the electric and magnetic inductions — the electric and magnetic conditions — through the medium."

Auf drei Principen bauend, deren zwei letzte mit der oben angegebenen Definition der Energiestrahlung gewissermassen in Einklang gebracht sind, entwickelt er hier eine Theorie über die Erzeugung des electromagnetischen Feldes mittels selbständiger Bewegung elektrischer und magnetischer Inductionsröhren eine Theorie, die in mathematischen Form eingekleidet den Maxwell'schen Gleichungen ähnliche ergiebt.

Es ist indes kein Versuch gemacht worden, einen Strahlvector für Energie direct aus den neuen Vorstellungen zu definiren.

Später hat J. J. Thomson eine Theorie entwickelt[3]) mit ähnlichen Vorstellungen über die Vorgänge im electromotorischen Felde, welche direct zu den Gleichungen Maxwell's führen; diese Vorstellungen sind jedoch in keine Verbindung mit Energiestrahlung gesetzt.

Ich gedenke gegenwärtig nach einigen Bemerkungen über Zusammensetzung von Strahlvectoren zu versuchen, *die allgemeinste Form eines Strahlvectors darzustellen, sowie eine Bedingung dafür anzugeben, dass sich derselbe auf den Poynting'schen reducirt als den einzig möglichen, der mit den Maxwell'schen Gleichungen übereinstimmt.*

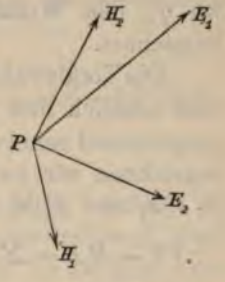
1) Birkeland und Sarasin, Compt rend. **117.** (6. Nov. 1893).
2) Poynting, Phil. Trans. **2.** p. 277. 1885.
3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **31.** p. 19. 1891.

2. Bemerkungen über Zusammensetzung von Strahlvectoren.

Bei Zusammensetzung von Strahlenvectoren J (vgl. (II)) ist gewisse Vorsicht erforderlich. Um das Folgende klar zu machen, wollen wir ein Beispiel behandeln, welches auf den ersten Blick ein Paradoxon zu enthalten scheint; bei dieser Untersuchung werden wir zur Darstellung einer Invariante geführt, die bei Zusammensetzung solcher Vectoren eine Rolle spielt.

Gesetzt, wir haben vor der Zeit t_0 ein electromagnetisches Feld, das innerhalb eines gewissen Abstandes vom Nullpunkt als allein definirt durch einen electrischen und einen magnetischen Pol betrachtet werden kann.

Infolge dessen existiren in einem willkürlichen Punkt P im Felde eine electrische Kraft E_1 und eine magnetische Kraft H_1 (vgl. Fig.). Der dazu gehörende Strahlvector J_1 wird senkrecht auf die Ebene des Papiers von oben nach unten gerichtet sein.



Um die Zeit t_0 kommt aus der Ferne ein elektrischer Wellenzug in dem Punkt an, von dem wir annehmen, dass er um die Zeit $t_0 + \tau$ in P eine electrische Kraft E_2 und eine darauf senkrechte magnetische Kraft H_2 hat, beide in der Ebene $(E_1\ H_1)$ befindlich und von solcher Grösse und Richtung, dass der entsprechende Strahlvector J_2 dem J_1 gleich und direct entgegengesetzt wird. Die Bedingung hierfür ist, dass:

$$E_2 H_2 = E_1 H_1 \sin(E_1\ H_1) \text{ ist.}$$

Es fragt sich dann: wird die totale Strahlung durch ein Flächenelement im Punkte P um diese Zeit gleich 0 sein?

Um die Frage nach der Theorie Poynting's zu beantworten, haben wir zuerst die Resultanten von E_1, E_2 und H_1, H_2 zu suchen, die wir bez. E und H nennen werden; davon wird der Strahlvector J gebildet, der hier von Null in der Regel verschieden sein wird.

Dieses Resultat widerspricht indess nicht, wie es einen Augenblick scheinen könnte, dem, welches wir bei Betrachtung der Partialstrahlungen erhalten; es ist nämlich nöthig, alle

möglichen Combinationen je einer electrischen und einer magnetischen Kraft durch den Punkt zu bilden und so die entsprechenden Partialstrahlvectoren zu suchen.

Wir haben die Kraftsysteme $E_1\ H_1$ und $E_2\ H_2$ betrachtet; übrig bleiben denn die Systeme $E_1\ H_2$ und $E_2\ H_1$ und es ist die geometrische Summe der aus diesen vier Sätzen entstandenen Partialvectoren, welche dem totalen Vector $EH\sin(EH)$ gleich sein soll.

Man sieht leicht ein, dass Widersprüche oben angeführter Art überhaupt nie entstehen können, indem man ganz allgemeingültig beweisen kann, dass, wenn sich in einem Punkte P die electrischen $E_1 \dots E_n$ und die magnetischen $H_1 \dots H_m$ mit respectiven Resultanten E und H finden, immer:

$$\text{(III)} \qquad E.H\sin(EH) = \Sigma E_i H_j \sin(E_i H_j)\cos\varphi_{ij} \quad \begin{matrix} i=1\dots n \\ j=1\dots m \end{matrix}$$

wo φ_{ij} den Winkel zwischen den Ebenen (EH) und $(E_i H_j)$ bezeichnet.

Die Totalstrahlung durch eine Fläche senkrecht auf die X-Axe wird nämlich dem Ausdrucke Poynting's gemäss $(NY - MZ)$ proportional sein (weil $\cos(n, x) = 1$ und $\cos n, y = \cos n, z = 0$); bezeichnen wir nun die Projectionen von bez. E_i und H_j mit $X_i\ Y_i\ Z_i$ und $L_j\ M_j\ N_j$, so werden:

$$NY - MZ = \Sigma N_j . \Sigma Y_i - \Sigma M_j . \Sigma Z_i = \Sigma(N_j Y_i - M_j Z_i)$$

mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Die totale Strahlung von Energie parallel mit den Axen ist folglich gleich der Summe aller möglichen Partialstrahlungen längs denselben, und wir sehen, dass: $\Sigma E_i H_j \sin(E_i H_j)\cos\varphi_{ij}$ constant gleich $EH\sin(EH)$ ist.

Gleichung (III) kann mit Vortheil auch geometrisch interpretirt werden, indem man bemerkt, dass $E_i H_j \sin(E_i H_j)$ den Flächeninhalt des von den Vectoren E_i und H_j gebildeten Parallelogrammes bezeichnet; der so entstandene Satz hängt mit folgendem bekannten Theorem von Chasles[1]) sehr nahe zusammen: Wie man auch ein System von Kraftvectoren $P_1 \dots P_n$ auf zwei damit aequivalente F und Φ reducirt, so ist das Tetraeder $(F\Phi)$ constant und gleich der algebraischen

1) S. Appell, Mecanique rationelle **1.** p. 24. Paris, 1893.

Summe aller durch paarweise Combination der Vectoren P entstandenen Tetrader.

Werden nämlich die früher zusammenfallenden Endpunkte von E und H um eine unendlich kleine Strecke h verrückt, sodass h auf der alten Ebene (E, H) senkrecht steht, so wird uns der Chasles'sche Satz folgende Gleichung geben, wenn Grössen höherer Ordnung nicht berücksichtigt werden:

$$\frac{1}{6} h \,.\, E \,.\, H \sin (E \,.\, H) = \frac{1}{6} h \,.\, \Sigma E_i H_j \sin (E_i H_j) \cos \varphi_{ij},$$

und wir finden so unsere Gleichung (III) wieder.

Die allgemeinste Form eines Strahlvectors nach dem Integral Poynting's.

3. Wir nehmen für die folgende Entwickelung unseren Ausgangspunkt in der Gleichung Poynting's für die Energiestrahlung durch eine geschlossene Fläche:

$$(\mathrm{I}') \quad \frac{\partial (S + W)}{\partial t} = \frac{1}{4 \pi A} \int [(NY - MZ) dy dz + (LZ - NX) dz dx + (MX - LY) dx dy]$$

Wie oben gesagt, nimmt Prof. Poynting einfach an, dass die mit der X-Axe parallele Elementarstrahlung gleich $1/4 \pi A (NY - MZ)$ ist und entsprechend für die übrigen Axen. Selbstverständlich wird man da, über eine jede Fläche integrirend $\partial (S + W)/\partial t$ für den Raum innerhalb der Fläche wiederfinden.[1])

Nichts hindert indess, dass man auf der rechten Seite der Poynting'schen Gleichung ein Integral hinzufügt, das über eine jede Fläche ausgedehnt gleich Null ist.

Wird z. B. das Integral:

$$(\alpha) \qquad \int B dy dz + C dz dx + D dx dy$$

1) Hr. W. Wien hat in einer interessanten Arbeit (Wied. Ann. **45.** p. 685. 1892) versucht, den orginellen Griff Poyntings auch für andere Zweige der Physik als die Electricitätstheorie nützlich zu machen. Je complicirter indessen die in jedem Fall erlangten mathematischen Formen des *mathematisch* definirten Strahlvectors werden, um so zwingender drängt sich uns die Frage auf, ob diese angegebenen Formen auch überall die einfachst möglichen sind.

hinzugefügt, wo B, C und D Functionen von $x\,y\,z$ und t sind, so ist die Bedingung dafür, dass dieses über eine jede Fläche ausgedehnt gleich Null werden soll, dass:

$$\frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} = 0$$

für jeden Punkt im Raum ist.

Wie bekannt besteht nämlich allgemein die Beziehung:

$$\int B dy\delta z + C dz dx + D dx dy = \int\left(\frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z}\right) dx dy dz.^{1})$$

Das letztere Integral, das über den von unserer Fläche eingeschlossenen Raum ausgedehnt ist, kann nicht immer gleich Null sein, wenn nicht die oben angegebene Bedingung erfüllt ist.

Wird nun das Integral (α), multiplicirt mit $1/4\pi A$, mit dem Oberflächenintegral in Gleichung (I') vereinigt, so sehen wir, dass die gewöhnliche Elementarstrahlung längs der X-Axe die Form:

$$\frac{1}{4\pi A}(B + NY - MZ)$$

erhält, mit entsprechenden Ausdrücken für die übrigen Axen, indem wir nämlich mit dieser Annahme $\partial(S + W)/\partial t$ auch für jeden von einer beliebigen Fläche eingeschlossenen Raum wiederfinden.

Die Function B, C, D können, wie man sieht, einen sehr allgemeinen Charakter haben; man wird ihnen indess schon von vornherein die Beschränkung auferlegen können, dass sie nur solche Parameter enthalten sollten, die dem electromagnetischen Felde angehören, welches betrachtet wird.

Betrachten wir ferner, wie die Zeit in unser Function B, C und D eingehen muss.

Gleichung (I') gilt zu einer jeden Zeit, folglich muss das Integral (α) zu jeder Zeit gleich Null sein.

Wir setzen:

$$(\beta) \qquad \begin{cases} B = \Sigma B_\lambda t^\lambda \\ C = \Sigma C_\lambda t^\lambda \\ D = \Sigma D_\lambda t^\lambda \end{cases}$$

1) S. E. Picard, Traité d'Analyse. 1. p. 136.

Es wird angenommen, dass B, C und D analytische Functionen sind; alle nöthigen Convergenzbedingungen werden vorausgesetzt.

Soll das Integral (α) immer Null sein, so muss immer:

$$\sum\left(\frac{\partial B_\lambda}{\partial x}+\frac{\partial C_\lambda}{\partial y}+\frac{\partial D_\lambda}{\partial z}\right)t^\lambda=0,$$

also müssen den Abel'schen Untersuchungen zufolge sämmtliche Gleichungen:

$$(\gamma)\qquad \frac{\partial B_\lambda}{\partial x}+\frac{\partial C_\lambda}{\partial y}+\frac{\partial D_\lambda}{\partial z}=0$$

bestehen.

Enthalten B_λ C_λ und D_λ wieder einen Parameter, dem electromagnetischen Felde zugehörend, so müssen, da Gleichung (I') für alle Felder gilt, folglich für jeden Werth dieses Parameters, diese B_λ C_λ und D_λ wieder durch Potenzreihen nach dem Parameter wie das System (β) ausgedrückt werden können, sodass die Coefficienten Bedingungsgleichungen befriedigen, welche dem System (γ) ähnlich sind.

Wir gelangen also zu dem Resultate, dass, wenn J_x J_y J_z die Componenten von J bezeichnen, der allgemeinste Strahlenvector der aus der Poynting'schen Gleichung definirt wird, bestimmt durch die Relationen:

$$(\mathrm{II}')\qquad \begin{cases} J_x=\dfrac{1}{4\pi A}\left[\sum\overline{B_\lambda t^\lambda}+NY-MZ\right] \\ J_y=\dfrac{1}{4\pi A}\left[\sum\overline{C_\lambda t^\lambda}+LZ-NX\right] \\ J_z=\dfrac{1}{4\pi A}\left[\sum\overline{D_\lambda t^\lambda}+MX-LY\right] \end{cases}$$

Man kann nun zwar immer, ohne jemals mit experimentellen Thatsachen in Widerspruch zu kommen, eine Energiestrahlung annehmen, die je einem dieser unendlich vielen, eben definirten Strahlvectoren entspricht, *weil alle jedem Raumelemente zu jeder beliebigen Zeit die geforderte Menge Energie ertheilen.*

Wenn man den Poynting'schen Vector annimmt, hat man eine bestimmte Wahl aus dieser Mannichfaltigkeit getroffen, und zwar eine einfache.

Ueberhaupt muss das leitende Princip bei einer solchen mathematischen Definition der Energiestrahlung sein, dem Strahlvector die einfachste analytische Form so zu geben, dass er gleichzeitig in dem einfachsten Zusammenhang mit den elementaren Vectoren steht, welche zur Bestimmung des electromagnetischen Feldes dienen. Es würde z. B. keinem sehr passen, wenn im Falle einer ebenen Lichtwelle im isotropen Medium der Strahlvector nicht in die Richtung des Lichtstrahles fiele.

Nun ist es aber auch denkbar, dass man einmal einen anderen Weg — einen natürlicheren mechanischen Weg — wird einschlagen können, um die Energiestrahlung im Raume zu definiren. Um dies klarer zum Ausdruck zu bringen, möge ein einfacher Fall behandelt werden.

Nehmen wir an, dass ein isotropes Medium von electrischen Kraftröhren so durchlaufen wird, dass in jedem Punkte alle Kraftrohre sich mit ein und derselben Geschwindigkeit bewegen, so wird J. J. Thomson's Theorie [1]) zufolge eine magnetische Kraft hervorgerufen mit den Componenten:

$$\text{(T)} \qquad \begin{cases} \alpha = 4\pi(vh - wg) \\ \beta = 4\pi(wf - uh) \\ \gamma = 4\pi(ug - vf) \end{cases}$$

$(f\,g\,h)$ sind die Componenten der „Polarisation" und $(u\,v\,w)$ die Componenten der gemeinsamen Geschwindigkeit der Inductionsröhre.

Es sei weiter die electromotorische Kraft im Felde nur der Bewegung der Kraftröhre zuzuschreiben, dann müssen diese sich nach Thomson [2]) rechtwinkelig zu ihrer Längsrichtung mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen, d. h.

$$f.u + g.v + hw = 0 \quad \text{und} \quad u^2 + v^2 + w^2 = \frac{1}{K.\mu}.$$

In Betreff der Bewegung der Energie in diesem Felde hat unser Fall eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von uns früher erwähnten, wo sich eine träge Kugel in einem von „Corpuskeln" frei gedachten Raume bewegt.

1) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. p. 8. 1893.

2) l. c. p. 11.

Es leuchtet sofort ein, dass die Kraftrohre — wie früher die Kugel — die Eigenschaft haben, ihre ganze Energio mit sich fortzunehmen.

Die electrische Energie:

$$\frac{2\pi}{K}(f^2+g^2+h^2)\,dx\,dy\,dz,$$

sowie die magnetische:

$$\frac{\mu}{8\pi}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)\,dx\,dy\,dz$$

bewegen sich dann mit einer Geschwindigkeit, deren Componenten u, v, w sind.

Wir müssen also unseren Strahlvector so definiren, dass seine Componenten nach der X-Axe bestimmt werden durch die Gleichung:

$$J_x.\,dydz=\frac{2\pi}{K}(f^2+g^2+h^2).u.dy.dz+\frac{\mu}{8\pi}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2).u.dy.dz$$

$$=\frac{4\pi}{K}(f^2+g^2+h^2).u.dy.dz,$$

weil

$$\frac{\mu}{8\pi}(\alpha^2+\beta^2+\gamma^2)=\frac{1}{2}[a(vh-wg)+b(wf-uh)+c(ug-vf)]$$

$$=\frac{1}{2}[f(wb-vc)+g(uc-wa)+h(va-ub)]=\frac{2\pi}{K}(f^2+g^2+h^2)^{1)}$$

ist. Aus dem System (T) und der Gleichung $fu+gv+hw=0$ folgt aber:

$$u=\frac{g\gamma-h\beta}{4\pi(f^2+g^2+h^2)}.$$

Dies in den Ausdruck für J_x eingeführt ergiebt:

$$J_x=\frac{1}{K}(g\gamma-h\beta),$$

der mit der Hertz'schen Bezeichnung dem Poynting'schen Ausdrucke:

$$J_x=\frac{1}{4\pi A}(NY-MZ)$$

identisch wird.

Für die anderen Axen ergeben sich entsprechende Resultate.

1) Die Buchstaben haben überall dieselbe Bedeutung wie bei Thomson (l. c.).

Zur Zeit sind wir leider noch nicht im Stande, die Energiestrahlung ganz allgemein auf mechanische Weise zu definiren. Die Schwierigkeiten für eine allgemeine Definition sind leicht einzusehen, wenn man z. B. in dem eben genannten isotropen Medium ausser den beweglichen Kraftröhren ($f g h$) noch ruhende ($f_1 g_1 h_1$) annimmt, welche also statischen Ladungen im Felde entsprechen.

In diesem Falle kann man nicht mehr sagen, dass die Kraftrohre ihre ganze Energie mit sich fortführen, weil die electrische Energie pro Volumeneinheit nicht gleich:

$$\frac{2\pi}{\varkappa}(f^2+g^2+h^2)+\frac{2\pi}{K}(f_1^2+g_1^2+h_1^2),$$

sondern gleich

$$\frac{2\pi}{K}(f+f_1)^2+(g+g_1)^2+(h+h_1)^2$$

ist, welche beiden Ausdrücke einander nur dann gleich sind, wenn die beweglichen Kraftrohre im betrachteten Augenblicke rechtwinkelig zu den festen stehen.

In der That wirken Kräfte zwischen den verschiedenartigen Kraftröhren, wodurch die Frage der Energiestrahlung auf ähnliche Weise complicirt wird, wie wenn in unserem früheren Beispiele die träge Kugel äusseren Einwirkungen unterworfen wurde.

Hieraus ersehen wir, dass wir, um eine mechanische Definition unseres Strahlvectors zu ermöglichen, erst genau mit der ganzen inneren Mechanik des electromagnetischen Feldes bekannt sein müssen. Eine mechanische Auffassung der Energiestrahlung scheint mit dem Begriff der potentiellen Energie unvereinbar zu sein; wenn man im Stande wäre, alle Energie als kinetische aufzufassen, so wäre damit auch vielleicht eine mechanische Definition der Energiestrahlung gegeben.

4. Ein Fall, wo der allgemeinste Strahlvector sich auf den Poynting'schen reducirt.

Wir gehen jetzt dazu über, folgenden Satz zu beweisen:

Wird dem allgemeinen, durch System (II') mathematisch definirten Strahlvector die Beschränkung auferlegt, nur eine Function der an der Stelle vorhandenen electrischen und magnetischen Kräfte ohne additive Constante zu sein, so ist die Poynting'sche

Definition die einzige, die mit den Maxwell'schen Gleichungen in Einklang steht.

Da die Componenten des Strahlvectors der Bedingung gemäss sich als eine Function von X, Y, Z, L, M, N ausdrücken lassen, die Beschränkung erfüllend mit sämmtlichen diesen Grössen zu verschwinden, so sind zufolge dem Gleichungssystem (II') auch $\sum \overline{B_\lambda t^\lambda}$, $\sum \overline{C_\lambda t^\lambda}$ und $\sum \overline{D_\lambda t^\lambda}$ solche Functionen derselben Variabeln.

Wir können also:

$$B = \Sigma B_\lambda t^\lambda = f_1(XYZLMN)$$
$$C = \Sigma C_\lambda t^\lambda = f_2(XYZLMN)$$
$$D = \Sigma D_\lambda t^\lambda = f_3(XYZLMN)$$

setzen, und die Bedingung dafür, dass das Integral (α) gleich Null ist:

$$\frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} = 0$$

kann geschrieben werden:

$$\text{(A)} \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial f_1}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial Z}\frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial x} \\ &+ \frac{\partial f_1}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial y} \\ &+ \frac{\partial f_2}{\partial Z}\frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial y} \\ &+ \frac{\partial f_3}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Z}\frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial z} \\ &+ \frac{\partial f_3}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial z} = 0. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung soll in jedem Punkte eines in Uebereinstimmung mit den Maxwell'schen Gleichungen bestimmten electromagnetischen Feldes bestehen; wir werden sehen, dass f_1, f_2 und f_3 sich hieraus bestimmen lassen.

Wählen wir zuerst ein allein durch die Wirkung willkürlich vertheilter electrischer und magnetischer Pole entstandenes Feld. Dieses wird dann den Maxwell'schen Gleichungen gemäss durch zwei Potentiale, ein electrisches

$$\varphi = \sum \frac{e_i}{r_i}$$

und ein magnetisches

$$\psi = \sum \frac{m_j}{r_j}$$

vollständig charakterisirt sein, wo r_i der Abstand von dem betrachteten Punkte $(x\,y\,z)$ bis zum Pole $(a_i\,b_i\,c_i)$ ist:

$$r_i = \sqrt{(x-a_i)^2 + \ldots (z-c_i)^2}.$$

Von diesen Potentialen werden bekanntlich die Kräfte und ihre Ableitungen hergeleitet; unten sind die Formen nur in Betreff φ aufgeführt, indem sie für ψ absolut analog sind.

$$(\varphi)\quad \begin{cases} X = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} = \sum \dfrac{e_i(x-a_i)}{r_i^3}; & \dfrac{\partial X}{\partial x} = -3\sum \dfrac{e_i(x-a_i)^2}{r_i^5} + \sum \dfrac{e_i}{r_i^3} \\ Y = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial y} = \sum \dfrac{e_i(y-b_i)}{r_i^3}; & \dfrac{\partial Y}{\partial y} = -3\sum \dfrac{e_i(y-b_i)^2}{r_i^5} + \sum \dfrac{e_i}{r_i^3} \\ Z = -\dfrac{\partial \varphi}{\partial z} = \sum \dfrac{e_i(z-c_i)}{r_i^3}; & \dfrac{\partial Z}{\partial z} = -3\sum \dfrac{e_i(z-e_i)^2}{r_i^5} + \sum \dfrac{e_i}{r_i^3} \\ \dfrac{\partial X}{\partial y} = \dfrac{\partial Y}{\partial x} = -3\sum \dfrac{e_i(x-a_i)(y-b_i)}{r_i^5} \\ \dfrac{\partial X}{\partial z} = \dfrac{\partial Z}{\partial x} = -3\sum \dfrac{e_i(x-a_i)(z-c_i)}{r_i^5} \\ \dfrac{\partial Y}{\partial z} = \dfrac{\partial Z}{\partial y} = -3\sum \dfrac{e_i(y-b_i)(z-c_i)}{r_i^5}. \end{cases}$$

Ausser den in obenstehenden Gleichungen schon angedeuteten Relationen zwischen den Kraftderivaten besteht noch immer die Gleichung:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0;$$

sonst sind aber gewöhnlich die Kräfte und ihre Ableitungen voneinander unabhängig.

Werden diese Relationen zwischen der Kraftderivate in unsere Gleichung (A) eingeführt, so erhält man durch Ordnung:

$$(a)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial Y}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial Y} + \dfrac{\partial f_2}{\partial X}\right) + \dfrac{\partial Z}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial Z} + \dfrac{\partial f_3}{\partial X}\right) + \dfrac{\partial Y}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial Y} - \dfrac{\partial f_1}{\partial X}\right) \\ \quad + \dfrac{\partial Z}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial Z} + \dfrac{\partial f_3}{\partial Y}\right) + \dfrac{\partial Z}{\partial z}\left(\dfrac{\partial f_3}{\partial Z} - \dfrac{\partial f_1}{\partial N}\right) \\ \quad + \dfrac{\partial M}{\partial X}\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial M} + \dfrac{\partial f_2}{\partial L}\right) + \dfrac{\partial N}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial N} + \dfrac{\partial f_3}{\partial L}\right) \\ \quad + \dfrac{\partial M}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial M} - \dfrac{\partial f_1}{\partial L}\right) + \dfrac{\partial N}{\partial Y}\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial N} + \dfrac{\partial f_3}{\partial M}\right) \\ \quad + \dfrac{\partial N}{\partial z}\left(\dfrac{\partial f_3}{\partial N} - \dfrac{\partial f_1}{\partial L}\right) = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichung soll für einen jeden gewöhnlichen Punkt eines Feldes gelten, wo die electrischen und magnetischen Pole in irgend welcher Weise vertheilt sind.

Wir betrachten das Verhältniss in einem bestimmten, aber willkürlich gewählten Punkte $(x_0\, y_0\, z_0)$ eines gewissen, willkürlich gegebenen Feldes, welches wir im Folgenden aus leicht erklärlichen Gründen als Standardfeld bezeichnen.

Die Coefficienten der Kraftderivate in Gleichung (a): die in Klammern eingeschlossenen Grössen sind nur Functionen der Kraftcomponenten allein, und wir werden zeigen, dass diese Klammerausdrücke unter den oben willkürlich gewählten Verhältnissen sämmtlich Null sein müssen.

Für unser Standardfeld haben alle in Gleichung (a) eingehenden Grössen eine bestimmte, unveränderliche Bedeutung.

Wir betrachten nun einen Augenblick das Verhältniss in einem neuen Felde so gebildet, dass es in einem besonderen Verhältniss zu unserem ursprünglichen steht.

Wir wollen nämlich electrische und magnetische Pole in solcher Weise und in solcher Anzahl im Raume vertheilen, dass im Punkte $(x_0\, y_0\, z_0)$ [1]) sämmliche Kraftcomponenten dieselben bleiben, wie in unserem Standardfelde, und so, dass sämmtliche Kraftderivate der Gleichung (a) *bis auf* $\partial Y/\partial x$ auch unverändert bleiben.

Dass dies möglich ist, sieht man leicht aus den obenstehenden Gleichungen (q) ein; wenn man auf die stets bestehenden Relationen Rücksicht genommen hat, kann man sich im Uebrigen so einrichten, dass die Kräfte und Kraftderivate in einem Punkte willkürlich gegebene Werthe annehmen.

In unserem neuen Felde besteht also eine Gleichung, die in allem, $\partial Y/\partial x$ ausgenommen, mit Gleichung (a) für unser Standardfeld identisch ist; aus diesen Gleichungen geht dann als nothwendige Folgerung hervor, dass

$$\frac{\partial f_1}{\partial Y} + \frac{\partial f_2}{\partial X} = 0$$

1) Man könnte auch einen anderen *willkürlichen* Punkt x, y, z. im neuen Felde wählen; dadurch gewinnen wir aber nichts, da wir schon vollständige Freiheit über $a_i\, b_i\, c_i$ haben, und in die Ausdrücke für Kräfte und Kraftderivate immer $(x - a_i)$, $(y - b_i)$, $(z - c_i)$ eingehen.

ist. In ähnlicher Weise beweist man nun, dass die übrigen Parenthesen Null sein müssen. Man construirt sich nur ein Feld, das in dem betrachteten Punkte die selben Kraftcomponenten und Kraftderivate *bis auf eins* haben, wie im Standardfelde.

Aus Gleichung (a) fürs ursprüngliche Feld und aus der entsprechenden Gleichung für unser neues wird dann gefolgert, dass der Coefficient des variirten Kraftderivats Null ist.

So erhält man zehn homogene Gleichungen zwischen den partiellen derivirten der unbekannten Functionen f_1 f_2 und f_3 in Betreff der Kraftcomponenten.

Man kann indess noch zwei Relationen erhalten, wenn man ein Feld discutirt, wo die Kräfte zwar noch im Besitze eines Potentiales sind, welches aber dadurch entstanden ist, dass freie Electricität und freier Magnetismus nach einem willkürlichen Gesetze verbreitet sind.

Eigentlich wäre es nicht nöthig, die vorhergehende discontinuirliche Vertheilung zu besprechen; die Ausführungen sind aber daselbst leichter zu durchschauen, und ausserdem wird die parallele Behandlung beider Fälle zeigen, wie es für die vollständige Bestimmung der Functionen $J_x J_y J_z$ nöthig ist, Punkte im Raume zu betrachten, wo die solenoidalen Gleichungen:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0$$

nicht mehr bestehen.

Das Feld wird als vollkommen bestimmt angenommen durch die Potentialfunctionen:

$$\varphi = \int \frac{\varrho\,(a\,b\,c)\,d\tau}{r} \quad \text{und} \quad \psi = \int \frac{\sigma\,(a\,b\,c)\,d\tau}{r},$$

wo $r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$. Die Integrationen werden mit Bezug auf a, b, c über einen Raum mit willkürlicher Begrenzung ausgeführt, und die Dichten ϱ und σ sind willkürlich gegebene Functionen derselben Coordinaten; $d\tau$ ist das Raumelement. —

Nach wie vor wollen wir im Folgenden nur die Verhältnisse für die Function φ besprechen, da diejenigen für ψ vollständig analog sind.

Wenn man φ deriviren soll, muss jetzt, wie bekannt, besondere Rücksicht auf die nächste Umgebung des betrachteten Punktes $(x_0\, y_0\, z_0)$ genommen werden, wo r also Null werden kann. Man beschreibt um den Punkt eine kleine Kugel; die beiden Theile des Feldes werden dann für sich betrachtet, und man sucht gegen welche Grenzen die betrachteten Grössen sich bewegen, wenn der Radius der Kugel gegen Null geht.

Man kann beweisen, dass φ, X, Y, Z innerhalb eines solchen Feldes continuirlich und endlich bleiben, wofern die Ableitungen der Dichte nach der Coordinate endlich sind, und dass XYZ nach wie vor durch einfache Derivation von φ dargestellt werden kann. In Betreff der Ableitungen zweiter Ordnung ist zu merken, dass die unendlich kleine Kugel um $(x_0\, y_0\, z_0)$ zu den derivirten $\partial^2\varphi/\partial x^2$, $\partial^2\varphi/\partial y^2$ und $\partial^2\varphi/\partial z^2$ einen endlichen Werth $-\frac{4}{3}\pi\varrho_0$ beiträgt, während die übrigen Ableitungen zweiter Ordnung bei der Grenze von ihrer nächsten Umgebung nicht beeinflusst werden.

Wir haben also:

$$(\varphi')\quad \begin{cases} X=-\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}=\displaystyle\int\frac{\varrho\,.\,(x_0-a)\,d\tau}{r^3}; & \dfrac{\partial X}{\partial x}=\displaystyle\int\left(\frac{1}{r^3}-\frac{3(x_0-a)^2}{r^5}\right)\varrho\,d\tau+\tfrac{4}{3}\pi\varrho_0 \\ Y=-\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}=\displaystyle\int\frac{\varrho\,.\,(y_0-b)\,d\tau}{r^3}; & \dfrac{\partial Y}{\partial y}=\displaystyle\int\left(\frac{1}{r^3}-\frac{3(y_0-b)^2}{r^5}\right)\varrho\,d\tau+\tfrac{4}{3}\pi\varrho_0 \\ Z=-\dfrac{\partial\varphi}{\partial z}=\displaystyle\int\frac{\varrho\,.\,(z_0-c)\,d\tau}{r^3}; & \dfrac{\partial Z}{\partial z}=\displaystyle\int\left(\frac{1}{r^3}-\frac{3(z_0-c)^2}{r^5}\right)\varrho\,d\tau+\tfrac{4}{3}\pi\varrho_0 \\ \dfrac{\partial X}{\partial y}=\dfrac{\partial Y}{\partial x}=-\displaystyle\int\frac{3\,(x_0-a)\,(y_0-b)}{r^5}\,\varrho\,d\tau; & \dfrac{\partial X}{\partial z}=\dfrac{\partial Z}{\partial x} \\ =-\displaystyle\int\frac{3(x_0-a)\,(z_0-c)}{r^5}\,\varrho\,.\,d\tau & \dfrac{\partial Y}{\partial z}=\dfrac{\partial Z}{\partial y}=-\displaystyle\int\frac{3(y_0-b)(z_0-c)}{r^5}\,\varrho\,.\,d\tau. \end{cases}$$

Gleichung (A) geht über in:

$$(a')\quad \begin{cases} \dfrac{\partial f_1}{\partial X}\cdot\dfrac{\partial X}{\partial x}+\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial Y}+\dfrac{\partial f_2}{\partial X}\right)\dfrac{\partial X}{\partial y}+\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial Z}+\dfrac{\partial f_3}{\partial X}\right)\dfrac{\partial X}{\partial z}+\dfrac{\partial f_2}{\partial Y}\cdot\dfrac{\partial Y}{\partial y} \\ \quad+\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial Z}+\dfrac{\partial f_3}{\partial Y}\right)\dfrac{\partial Y}{\partial z}+\dfrac{\partial f_3}{\partial Z}\dfrac{\partial Z}{\partial z}+\dfrac{\partial f_1}{\partial L}\cdot\dfrac{\partial L}{\partial x} \\ \quad+\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial M}+\dfrac{\partial f_2}{\partial L}\right)\dfrac{\partial L}{\partial y}+\left(\dfrac{\partial f_1}{\partial N}+\dfrac{\partial f_3}{\partial L}\right)\dfrac{\partial L}{\partial z} \\ \quad+\dfrac{\partial f_2}{\partial M}\dfrac{\partial M}{\partial y}+\left(\dfrac{\partial f_2}{\partial N}+\dfrac{\partial f_3}{\partial M}\right)\dfrac{\partial M}{\partial z}+\dfrac{\partial f_3}{\partial N}\cdot\dfrac{\partial N}{\partial z}=0. \end{cases}$$

Die Gleichung (a') soll für jeden Punkt innerhalb des Raumes gelten, über welchen die oben angeführten Integrationen ausgedehnt sind.

Wir betrachten das Verhältniss in einem Punkte $x_0 y_0 z_0$ innerhalb eines willkürlichen Standardfeldes, und werden beweisen, dass sämmtliche Coefficienten der Kraftderivate gleich Null sein müssen.

Wenden wir nämlich einen Augenblick unsere Gleichung (a') auf ein anderes Feld an, wo ϱ im Punkte $x_0 y_0 z_0$ einen willkürlichen Werth ϱ_0' hat, so können wir immer nach den gegebenen Ausdrücken für Kraftcomponenten und Derivate electrische und magnetische Pole im Raume ausserhalb des Integrationsfeldes für das System (φ') so vertheilen, dass z. B. $\partial X/\partial x$ einen gegebenen Werth annimmt[1]), während alle übrigen Kräfte und Derivate unverändert gehalten werden. Hieraus folgt, dass $\partial f_1/\partial X = 0$ ist, und durch Wiederholung dieser Ueberlegungen erhält man im ganzen folgende Differentialgleichungen, welche von den drei unbekannten Functionen f_1, f_2 und f_3 befriedigt werden müssen:

$$(B)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial f_1}{\partial X} = \dfrac{\partial f_2}{\partial Y} = \dfrac{\partial f_3}{\partial Z} = \dfrac{\partial f_1}{\partial L} = \dfrac{\partial f_2}{\partial M} = \dfrac{\partial f_3}{\partial N} = 0 \quad \text{und} \\ \dfrac{\partial f_1}{\partial Y} + \dfrac{\partial f_2}{\partial X} = \dfrac{\partial f_1}{\partial Z} + \dfrac{\partial f_3}{\partial X} = \dfrac{\partial f_2}{\partial Z} + \dfrac{\partial f_3}{\partial Y} = \dfrac{\partial f_1}{\partial M} + \dfrac{\partial f_2}{\partial L} \\ \qquad = \dfrac{\partial f_1}{\partial N} + \dfrac{\partial f_3}{\partial L} = \dfrac{\partial f_2}{\partial N} + \dfrac{\partial f_3}{\partial M} = 0. \end{cases}$$

Um eine neue Reihe von Gleichungen zu suchen, die zusammen mit dem System (B) die unbekannten Functionen f_1, f_2 und f_3 vollständig bestimmen, können wir z. B. ein von ebenen electrischen Wellen durchkreuztes Feld betrachten.

Um nun in den Maxwell'schen Gleichungen Integrale zu finden, welche einem solchen Felde entsprechen, führen wir in dieselben ein:

---

1) Die Gleichung

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 4\pi\varrho_0$$

bezeichnet hier keine feste Abhängigkeit zwischen den Kraftderivaten man braucht nur in unserem neuen Felde ϱ_0 einen willkürlichen Werth ϱ_0' zu geben.

$$X = \sum_{k=1\ldots n} B_{1k} e^{-iP_k} \qquad L = \sum_{k=1\ldots n} C_{1k} e^{-iP_k}$$
$$Y = \sum_{k=2\ldots n} B_{2k} e^{-iP_k} \qquad M = \sum_{k=1\ldots n} C_{2k} e^{-iP_k}$$
$$Z = \sum_{k=1\ldots n} B_{3k} e^{-iP_k} \qquad N = \sum_{k=1\ldots n} C_{3k} e^{-iP_k},$$

wo $P_k = \alpha_k x + \beta_k y + \gamma_k z + p_k t$, und bestimmen die Constanten $B_{1k} B_{2k} B_{3k} C_{1k} C_{2k} C_{3k} \alpha_k \beta_k \gamma_k p_k$ so, dass *jedes Glied für sich* in den obenstehenden Summenausdrücken ein Integral wird, dessen reeller Theil einer ebenen Welle entspricht mit der Wellenebene:

$$\alpha_k x + \beta_k y + \gamma_k z + p_k t = 0.$$

Werden in den von Hertz aufgestellten symmetrischen Formen für die Maxwell'schen Gleichungen[1]) die angedeuteten Substitutionen ausgeführt, so erhält man folgende $5n$ unabhängigen Relationen zwischen den $10n$ Constanten:

$$A \cdot p_k C_{1k} = \beta_k B_{3k} - \gamma_k B_{2k} \qquad \alpha_k B_{1k} + \beta_k B_{2k} + \gamma_k B_{3k} = 0$$
$$A \cdot p_k C_{2k} = \gamma_k B_{1k} - \alpha_k B_{3k} \qquad A^2 p_k^2 = \alpha_k^2 + \beta_k^2 + \gamma_k^2 \; (k = 1 \ldots n)$$
$$A \cdot p_k C_{3k} = \alpha_k B_{2k} - \beta_k B_{1k}.$$

Die erste Frage, die entschieden werden muss, ehe man aufs neue die Gleichung (A) discutiren kann, ist: welche Identitäten bestehen im hier betrachteten Falle zwischen unseren Kraftcomponenten und Kraftderivaten?

Vorerst haben wir dann, dass

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0.$$

Wenn nun für unser von n ebenen Wellen durchkreuztes Feld andere allgemeine Relationen zwischen obengenannten Grössen bestehen, so müssen diese Gültigkeit haben, auch wenn nur eine ebene Welle vorhanden ist. In diesem Falle kennen wir indess die bestehenden Identitäten, wir wissen, dass die electrischen und magnetischen Kräfte immer gleich gross sind und senkrecht aufeinander stehen, also dass:

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = L^2 + M^2 + N^2$$
$$XL + YM + ZN = 0.$$

1) Hertz, Abh. p. 214.

Dann bestehen natürlich auch die sechs hieraus durch partielle Differentation rücksichtlich der Coordinaten entstandenen Gleichungen.

Man überzeugt sich indess bald davon, dass diese Relationen für unser allgemeineres Feld keine Gültigkeit mehr haben; schon eine geometrische Ueberlegung ergiebt, dass die elektrischen und magnetischen Resultantkräfte ganz unabhängig voneinander in Grösse und Richtung bestimmt werden können.

Wir schliessen also, dass, wenn Rücksicht auf die oben angeführten solenoidalen Gleichungen genommen worden ist, die $2n$ noch unbestimmten Constanten bei passend grossem n in der Weise gewählt werden können, dass die unabhängigen Kräfte und Kraftderivate willkürlich gegebene Werthe annehmen.

Gleichung (A) erhält demnach die Form:

$$(a_1)\quad \begin{cases} \frac{\partial f_1}{\partial X}\frac{\partial Y}{\partial x}+\frac{\partial f_1}{\partial Z}\frac{\partial Z}{\partial x}+\frac{\partial f_1}{\partial M}\cdot\frac{\partial M}{\partial x}+\frac{\partial f_1}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial x} \\ +\frac{\partial f_2}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial y}+\left(\frac{\partial f_2}{\partial Y}-\frac{\partial f_1}{\partial X}\right)\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial f_2}{\partial Z}\frac{\partial Z}{\partial y}+\frac{\partial f_2}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial y} \\ +\left(\frac{\partial f_2}{\partial M}-\frac{\partial f_1}{\partial L}\right)\frac{\partial M}{\partial y}+\frac{\partial f_2}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial y}+\frac{\partial f_3}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial z}+\frac{\partial f_3}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial z} \\ +\left(\frac{\partial f_3}{\partial Z}-\frac{\partial f_1}{\partial X}\right)\frac{\partial Z}{\partial z}+\frac{\partial f_3}{\partial L}\frac{\partial L}{\partial z}+\frac{\partial f_3}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial z} \\ +\left(\frac{\partial f_3}{\partial N}-\frac{\partial f_1}{\partial L}\right)\frac{\partial N}{\partial z}=0. \end{cases}$$

In derselben Weise wie im Vorhergehenden wird nun bewiesen, dass die Coefficienten der Kraftderivate sämmtlich Null sein müssen.

Nach wie vor hat man von einem willkürlich gewählten Standardfelde auszugehen und die dazu gehörende Gleichung (a_1) mit der entsprechenden Gleichung eines derart variirten Feldes zu vergleichen, dass in demselben für einen gewissen Punkt alle Kraftcomponenten und alle Kraftderivate bis auf eins dieselben Werthe haben wie für den ursprünglich betrachteten Punkt unseres Standardfeldes. Aus den beiden Gleichungen folgt dann, dass der Coefficient für das variirte Kraftderivat Null ist.

Wir erhalten demnach:

$$(B_1)\begin{cases} \frac{\partial f_1}{\partial Y} = \frac{\partial f_1}{\partial Z} = \frac{\partial f_1}{\partial M} = \frac{\partial f_1}{\partial N} = \frac{\partial f_2}{\partial X} = \frac{\partial f_2}{\partial Z} = \frac{\partial f_2}{\partial L} = \frac{\partial f_2}{\partial N} \\ \quad = \frac{\partial f_3}{\partial X} = \frac{\partial f_3}{\partial Y} = \frac{\partial f_3}{\partial L} = \frac{\partial f_3}{\partial M} = 0 \quad \text{und} \\ \frac{\partial f_1}{\partial X} - \frac{\partial f_2}{\partial Y} = \frac{\partial f_1}{\partial X} - \frac{\partial f_3}{\partial Z} = \frac{\partial f_1}{\partial L} - \frac{\partial f_2}{\partial M} = \frac{\partial f_1}{\partial L} - \frac{\partial f_3}{\partial N} = 0. \end{cases}$$

Aus den Gleichungssystemen (B) und (B_1) folgt, dass sämmtliche partielle Ableitungen der Functionen f_1 f_2 und f_3 nach den Kraftcomponenten gleich Nüll sind. Die drei Functionen sind also sämmtlich von diesen Grössen unabhängig, sie sind Constanten; weil sie aber der Bedingung gemäss gleichzeitig mit den electrischen und magnetischen Kräften verschwinden sollen, so muss identisch:

$$f_1 = f_2 = f_3 = 0$$

sein. Man könnte natürlich ähnliche Systeme wie (B) und (B_1) erhalten, wenn man irgend ein anderes, hinlänglich bekanntes electromagnetisches Feld betrachtete; beispielsweise könnte man ein Feld betrachten mit willkürlicher Vertheilung stationärer electrischer Strömungen, oder ein Feld, wo ein electrischer Doppelpunkt Hertz'sche Schwingungen aussendet etc. Es ist indess leicht einzusehen, dass jedes Feld Bedingungsgleichungen ergeben muss, die mit unseren Systemen (B) und (B_1) im Einklang stehen müssen; *denn Gleichung (A) ist homogen und lineär rücksichtlich der partiellen Derivirten der unbekannten Functionen;* kann man also durch verschiedenartige Variation unseres electromagnetischen Feldes eine genügende Anzahl unabhängige Gleichungen (A) herstellen, so ist die einzige Lösung, dass die genannten partiellen Derivirten sämmtlich Null sind.

Somit ist indes das im Anfange des vierten Abschnittes aufgestellte Theorem bewiesen, und die Componenten des Strahlvectors (vgl. Gleichung (II')) nehmen die Poynting'sche Form an:

$$J_x = \frac{1}{4\pi A}(NY - MZ)$$

mit entsprechenden Ausdrücken für die übrigen Axen.

5. Das Princip der Zusammensetzung von Strahlvectoren kann auch zur näheren Bestimmung der im Abschnitte 4 betrachteten Functionen J_x, J_y und J_z dienen.

Im zweiten Abschnitt haben wir erwiesen, dass der Poynting'sche Strahlvector in einem Punkte aufgefasst werden kann als geometrische Summe mehrerer Componenten, *von welchem jede einzelne in Uebereinstimmung mit Gleichung (II) gebildet ist,* aus je einer Componente E_i der electrischen Kraft E im Punkte und einer Componente H_j der magnetischen Kraft H. Diese Eigenschaft des Strahlvectors stützt sich, wie wir gesehen haben auf den Umstand, dass der Ausdruck

$$\Sigma E_i H_j \sin(E_i H_j) \cos \varphi_{ij}$$

invariant gleich $EH\sin(EH)$ war.

Wir wollen nun umgekehrt zeigen, dass, wenn jedem Systeme von einer Componente der electrischen Kraft und einer Componente der magnetischen, E_i und H_j ($i = 1, \ldots n$; $j = 1, \ldots m$) eindeutig ein Strahlvector J_{ij} entspricht, *die Componenten längs der drei Axen von dem totalen Strahlvector J als lineare Formen der Componenten von E und H längs derselben Axen ausgedrückt werden können.*

Es ist erstens klar, dass, wenn die Energiestrahlung in einem Punkte ebenso gut durch mehrere Vectoren J_{ij} als durch einen einzigen Totalvector J repräsentirt werden kann, J die geometrische Summe sämmtlicher J_{ij} ist.

Wir bezeichnen wie früher die Componenten von E_i und H_j beziehungsweise mit $X_i\ Y_i\ Z_i$ und $L_j\ M_j\ N_j$ und weiter die Componenten von J mit $J_x\ J_y\ J_z$.

Dann haben wir unserer Voraussetzung gemäss:

$$J_x = \frac{1}{4\pi A}(f_1(XYZLMN) + NY - MZ) = F_1(XYZLMN)$$

$$J_y = F_2(XYZLMN)$$

$$J_z = F_3(XYZLMN).$$

Wird nun die totale electrische Kraft in willkürlicher Weise in zwei Componenten E_a und E_b zerlegt, so ist immer: $X_a + X_b = X$ mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Nennt man die bei den Systemen E_a, H und E_b, H eindeutig definirten Strahlvectoren bez. J' und J'', so besteht

immer, da J die geometrische Summe derselben sein muss, folgende Identität:

$$J_x' + J_x'' = J_x:$$

$$(J) \quad \begin{cases} F_1(X_a\, Y_a\, Z_a\, L\, M\, N) + F_1(X_b\, Y_b\, Z_b\, L\, M\, N) \\ \qquad \equiv F_1\left((X_a + X_b)(Y_a + Y_b)(Z_a + Z_b)\, L\, M\, N\right) \end{cases}$$

mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Wir nehmen an, dass unsere Functionen nach der Taylor'schen Reihe entwickelbar sind, und entwickeln die rechte Seite der Gleichung (J) nach Potenzen von X_b, Y_b, Z_b, dann bekommen wir nach Ordnung derselben:

$$F_1(X_b\, Y_b\, Z_b\, L\, M\, N) \equiv \left(\frac{\partial F_1(X_a\, Y_a\, Z_a\, L\, M\, N)}{\partial X_a} \cdot X_b + \ldots\right)$$

$$+ \frac{1}{1.2}\left(\frac{\partial^2 F_1(X_a\, Y_a\, Z_a\, L\, M\, N)}{\partial X_a^2} \cdot X_b^2 + \ldots\right)$$

$$+ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Zufolge dieser Identität soll also $F_1(X_b\, Y_b\, Z_b\, L\, M\, N)$ nach Potenzen von $X_b\, Y_b\, Z_b$ entwickelt werden können, deren Coefficienten mit den entsprechenden auf der rechten Seite unserer Gleichung identisch sein müssen.

Dieses kann inzwischen nicht für alle Werthe $X_a\, Y_a\, Z_a$ stattfinden, wenn nicht die erste Ableitung von F_1 constant ist, und also alle von höherer Ordnung gleich Null sind.

Die Function F_1 ist folglich homogen und linear in Bezug auf die Grössen X, Y, Z und muss also die Form:

$$P.X + Q.X + R.Z$$

haben, wo P, Q, R höchstens von L, M, N abhängen können.

Bei Wiederholung derselben Ueberlegungen für die magnetische Kraft finden wir, dass F sich auch unter der Form:

$$S.L + T.M + U.N$$

darstellen lässt. Hieraus folgt dann dass:

$$J_x = F_1(X\, Y\, Z\, L\, M\, N) = \Sigma B_i X.Y$$

ist, wo die Summe sich über neun Glieder erstreckt, die bei allen möglichen Productcombinationen einer Componente der electrischen Kraft mit einer Componente der magnetischen entstanden sind.

Auf ähnliche Weise haben wir:

$$J_y = \Sigma C_i X . 1$$
$$J_z = \Sigma D_i X . Y.$$

Wir sehen also, dass man unter der Annahme, dass die Energiestrahlung in einem Punkte vollständig repräsentirt wird durch die Bildung aller möglichen Partialstrahlvectoren, definirt auf die oben genannte Weise durch die Componenten der electrischen und magnetischen Kräfte, schon ohne Zuhültenahme der Maxwell'schen Gleichungen die Functionen F_1, F_2 und F_3 bis auf 27 constante Coefficienten bestimmen kann.

Die charakteristische Bedeutung dieser Hypothese in Bezug auf die Energiestrahlvectoren wird damit einleuchtend.

Ursprünglich bin ich von den eben hergestellten bilinearen Formen der Strahlvectorcomponenten ausgegangen und habe beim Discutiren einer Gleichung, der Gleichung (A) vierten Abschnittes entsprechend, numerisch die Coefficienten B_i, C und D_i bestimmt.

Auch sodann findet man den Poynting'schen Vector wieder; man braucht immer von den möglichst einfachsten electromagnetischen Feldern auszugehen, weil die Rechnungen sehr bedeutend wegen der grossen Anzahl von Coefficienten werden.

8. *Ueber die Aehnlichkeit der Lichtemission einer nachleuchtenden Geissler'schen Röhre mit dem Beginne des Glühens fester Körper; von Carl Kirn.*

Die Untersuchungen des Hrn. H. F. Weber[1]) über die Entwickelung der Lichtemission glühender fester Körper haben bekanntlich ergeben, dass die Lichtentwickelung nicht, wie Draper seinerzeit angegeben hat, mit der dunkeln Rothgluth sondern mit einem „düsternebelgrauen" Lichte beginnt, welches bei der spectroskopischen Prüfung sich als ein Streifen erweist, der genau an der im Grüngelb gelegenen, für das Auge hellsten Stelle des sichtbaren Spectrums liegt und sich bei steigender Temperatur nach beiden Seiten verbreitert. Die Temperatur, bei welcher die Körper dieses erste sichtbare graue Licht aussenden, liegt dabei viel tiefer, als diejenige, bei welcher die dunkle Rothgluth beginnt und ist für verschiedene Körper verschieden.

Die Untersuchung des Hrn. Stenger[2]) und namentlich diejenige des Hrn. Ebert[3]) über die Schwellenwerthe der Lichtempfindung haben dann gezeigt, dass die Erscheinung durch die verschiedene Reizempfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Farben bedingt wird, indem diese Reizempfindlichkeit für diejenige Stelle des Spectrums, an welcher der nebelgraue Streifen zuerst erscheint, ein Maximum besitzt.

Dass auch bei dem Beginne oder dem Erlöschen gewisser Luminescenzerscheinungen der gleiche bez. umgekehrte Verlauf der Lichtemission zu beobachten sein würde, war wohl a priori anzunehmen, doch ist es mir nicht bekannt, dass derartige Versuche bereits angestellt worden sind und es dürfte vielleicht die Beobachtung, welche ich bei der spectroskopischen Untersuchung einer sogenannten nachleuchtenden

1) H. F. Weber, Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 491—504. 1887; Wied. Ann. **32.** p. 256 u. f. 1887.

2) F. Stenger, Wied. Ann. **32.** p. 271. 1887.

3) H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 136. 1888.

Geissler'schen Röhre gemacht habe, nicht ganz ohne Interesse sein.

Die betreffende nachleuchtende Röhre, welche von der Firma Dr. H. Geissler Nachfolger in Bonn angefertigt und indirect in meinen Besitz gelangt ist, hat eine schlangenartig gebogene Form und ist mit sieben kugelförmigen Erweiterungen versehen. An den inneren Wandungen der Röhre, hauptsächlich in den Kugeln, sind zarte fleckenartige Ablagerungen und Einzelexemplare von farblosen Krystallen vorhanden, welche vermuthlich aus Schwefelsäure-Anhydrid bestehen.

Die Röhre zeigt nach dem Durchgange der electrischen Entladung im allgemeinen die schon von Riess[1]) und Morren[2]) angegebenen Erscheinungen. Das gelblich-weisse Nachleuchten der Kugeln (die engen Theile der Röhre leuchten etwas schwächer und in einer mehr gelbgrauen Farbe nach) ist im völlig dunkeln Raume länger als eine halbe Minute wahrnehmbar. Die die negative Electrode enthaltende Endkugel leuchtet schwächer und erlischt zuerst, während die übrigen sechs Kugeln etwas länger sichtbar bleiben und in der Reihenfolge von dem negativen nach dem positiven Pole nacheinander erlöschen.

Die spectroskopische Beobachtung der Röhre geschah mittels eines gewöhnlichen Desaga'schen Spectralapparates mit einem Prisma.

Während des Durchganges der electrischen Entladungen zeigt die Röhre ein Linienspectrum, welches namentlich deutlich in den engen Theilen der Röhre ausgebildet ist und dessen hellste Linien mir nach Vergleichen mit selbstgefertigten Spectralröhren mit den Linien des Stickstoffs und des Kohlenoxyds zusammen zu fallen scheinen. Das gleiche Spectrum ist im Anfange des Durchganges der Entladungen auch in den Kugeln gut erkennbar. Sobald jedoch die Bildung der eigenthümlichen nebelartigen Erscheinung in den Kugeln beginnt, nimmt das Linienspectrum an Deutlichkeit

1) P. Riess, Pogg. Ann. **110.** p. 523. 1860.

2) A. Morren, Ann. d. Chim. et de Phys. (4) **4.** p. 293. 1864; Pogg. Ann. **126.** p. 643. 1865.

ab und erhält mehr den Charakter eines continuirlichen Spectrums, indem der Hintergrund heller wird.

Das nach Aufhören des Stromes zurückbleibende schwache Spectrum des „Nachleuchtens" ist continuirlich[1]) ohne bemerkbare dunkle Stellen, *nimmt zuerst den ganzen Raum des vorher vorhandenen Linienspectrums ein, zieht sich aber ziemlich schnell von beiden Seiten aus* (und zwar von der blauen Seite mehr als von der rothen) *auf einen zwischen den Wellenlängen 555—495 μμ liegenden Streifen zusammen, welcher, langsamer verschwindend und an Breite abnehmend, allmählich erlischt.* Dabei ist die Farbe dieses Streifens nicht die deutlich ausgesprochene Farbe des betreffenden Spectralbezirkes, sondern ein eigenthümliches fahles Graugelb, welches beim Erlöschen allmählich dunkler wird. Die Stelle des schliesslichen Erlöschens entspricht ungefähr der Lage der Linie *E* im Sonnenspectrum und fällt nahezu mit der Stelle der grössten Helligkeit im gewöhnlichen sichtbaren Spectrum zusammen.

Die ganze Erscheinung zeigt somit bezüglich des Erlöschens den umgekehrten Verlauf, welcher bei dem Beginne der Lichtemission glühender fester Körper beobachtet worden ist.

Ueber die eigentliche Ursache des Nachleuchtens der Entladungsröhren sind die Ansichten noch getheilt[2]), doch scheinen die angestellten Versuche dafür zu sprechen, dass die Erscheinung als die Folge einer chemischen Modification des Rohrinhaltes, also als eine Chemiluminescenz-Erscheinung, aufzufassen ist.[3]) Es ist leider durch die Art des Experimentes ausgeschlossen, den Beginn der durch das Nachleuchten hervorgerufenen Lichterscheinung zu erkennen, da das vorher auftretende stark leuchtende Linienspectrum die Beobachtung der Entwickelung des schwachen continuirlichen Spectrums

1) Dass das Nachleuchten ein continuirliches Spectrum ergiebt, ist bereits von Thomson bei einer mit Sauerstoff oder auch mit Luft unter niederem Drucke gefüllten Röhre beobachtet worden (J. J. Thomson, Journ. of gaslighting, **58**. p. 941. 1891; Chem. Zeitg. Repert. Jahrg. **15**. p. 339. 1891).

2) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. **4**. p. 457—459. 1885.

3) Vgl. auch E. Warburg, Arch. de Genève (3) **12**. p. 504—505. 1884; Beibl. **9**. p. 190. 1885.

unmöglich macht; man darf indess wohl annehmen, dass das Erlöschen der Lichtemission in umgekehrter Weise verläuft, wie die Entwickelung derselben beginnt.

Die Beobachtung erschien mir aber hauptsächlich deshalb der Mittheilung werth, weil es sich in dem vorliegenden Falle um eine durch Luminescenz hervorgerufene Lichterscheinung handelt.

Hanau, im Januar 1894.

9. *Ueber die electrischen und magnetischen Kräfte der Atome; von F. Richarz.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. Nr. 24, p. 1; Sitzung vom 13. Januar 1894.)

In den Sitzungen der Niederrheinischen Gesellschaft in Bonn vom 1. December 1890[1]) und vom 12. Januar 1891[2]) habe ich einige Betrachtungen vorläufig mitgetheilt, welche an die electrochemische Theorie in derjenigen Form anknüpfen, die ihr durch Hrn. H. v. Helmholtz in einer Reihe von Abhandlungen aus den Jahren 1873 bis 1882, am ausführlichsten in seiner Rede zu Faraday's Gedächtniss, gegeben wurde.[3]) Meine Ausführungen betrafen die electrische Wirkung ultravioletten Lichtes, die electrolytische Leitung der Gase, das electrische Elementarquantum, die zwischen den Atomen eines Molecüls wirksamen electrostatischen, electrodynamischen und Gravitationskräfte, die chemische Wärmeentwickelung, insbesondere die Dissociationswärme (für Untersalpetersäure und für Joddampf), die Erregung electrodynamischer Wellen durch periodische Bewegung der Valenzladungen und endlich eine Anwendung der kinetischen Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann[4]) und des Clausius'schen Virialsatzes auf die intramoleculare Bewegung. In anderer Anordnung habe ich über einen Theil dieser Betrachtungen am 26. Juni 1891 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.[5])

Weiterhin schien es dann zweckmässig, bei der ausführlichen Wiedergabe der erwähnten Schlussfolgerungen, von der ich durch andere Arbeit lange abgehalten wurde, strenger zu trennen, was schon vor Einführung der electrochemischen

1) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **47.** p. 113, 114. 1890.

2) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **48.** p. 18—32. 1891.

3) H. v. Helmholtz, Journ. chem. Soc. June 1881. Vorträge und Reden II, p. 275.

4) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad., mathem. Kl. **63.** p. 417. 1871.

5) F. Richarz, Verh. der Phys. Ges. zu Berlin **10.** p. 73—79. 1891.

Theorie abzuleiten war, was erst nach Einführung derselben. Jenes sind die aus der Anwendung des Virialsatzes auf die kinetische Theorie der Materie zu ziehenden Schlüsse in Bezug auf mehratomige Gase[1]) und in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit.[2]) In ersterer Arbeit ergab sich insbesondere eine von der electrochemischen Theorie unabhängige Beziehung zwischen Dissociationswärme und Druck, welche (wie früher die aus der electrochemischen Theorie und der Dissociationswärme gezogenen Schlüsse) bei Untersalpetersäure und Joddampf und ausserdem auch bei der Dissociationswärme des Wasserstoffes nach Hrn. E. Wiedemann's Messungen[3]) sich bestätigt fand.

Im Folgenden sind die an die Helmholtz'sche Theorie angeknüpften Betrachtungen ausführlich im Zusammenhang wiedergegeben und der letzte Abschnitt über den molecularen Magnetismus neu hinzugefügt. Während der Niederschrift erschien die Arbeit von Hrn. H. Ebert über die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie.[4])

I. Electrochemische Theorie nach Helmholtz.

Die Helmholtz'sche Form der electrochemischen Theorie hat folgenden wesentlichen Inhalt.[5])

Faraday's Gesetz von der festen electrolytischen Wirkung lässt sich in Verbindung mit Kekulé's Theorie von der chemischen Valenz dahin zusammenfassen, „dass dieselbe Menge Electricität, wenn sie durch einen Electrolyten fliesst, immer dieselbe Menge von Valenzwerthen an beiden Electroden entweder frei macht, oder in andere Verbindungen überführt". Nimmt man die von Hrn. Hittorf und Hrn. F. Kohlrausch nachgewiesenen Gesetze der Ionenwanderung hinzu, so kann man dem Faraday'schen Gesetze die Form geben: „durch

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 467—492. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 708—716. 1893.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 253. 1880; **18.** p. 509. 1883; Ostwald, Allg. Chem. **2.** p. 49.

4) H. Ebert, Wied. Ann. **50.** p. 255—260. 1893.

5) Vgl. F. Richarz, l.c. und Naturw. Rundschau **6.** Nr. 4, 9 u. 50. 1891. Gegenüber mehrfachen, auf mangelhafter Kenntniss oder missverständlicher Auffassung der Faraday-Rede beruhenden Behauptungen scheint eine kurze Recapitulation derselben erforderlich.

jeden Querschnitt eines Electrolyten findet immer äquivalente, electrische und chemische Bewegung statt. Genau dieselbe bestimmte Menge, sei es positiver, sei es negativer Electricität, bewegt sich mit jedem einwerthigen Ion, oder mit jedem Valenzwerth eines mehrwerthigen Ion, und begleitet es unzertrennlich bei allen Bewegungen, die dasselbe durch die Flüssigkeit macht."

Bei Hinzunahme der Atomtheorie führt dieses Resultat zu einer Folgerung, welche Hr. H. v. Helmholtz so ausspricht: „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schliessen, dass auch die Electricität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta getheilt ist, die sich wie Atome der Electricität verhalten. Jedes Ion muss, solange es sich in der Flüssigkeit bewegt, mit je einem electrischen Aequivalent für jeden seiner Valenzwerthe vereinigt bleiben. Nur an den Grenzflächen der Electroden kann eine Trennung eintreten: wenn dort eine hinreichend grosse electromotorische Kraft wirkt, dann können die Ionen ihre bisherige Electricität abgeben und electrisch neutral werden."

„Wenn die vorher positiv geladenen Atome von Wasserstoff oder irgend einem anderen Kation aus ihrer Verbindung ausscheiden und sich gasförmig entwickeln, so ist das entwickelte Gas electrisch neutral, d. h. es enthält nach der Ausdrucksweise der dualistischen Theorie gleiche Quanta positiver und negativer Electricität. Entweder also ist jedes Atom electrisch neutral, oder je ein Atom, welches positiv beladen bleibt, verbindet sich mit je einem Atom, welches seine positive Ladung mit einer negativen ausgetauscht hat."

Ohne Kenntniss der Helmholtz'schen Faraday-Rede hat auch Hr. E. Budde aus den Gesetzen der Electrolyse die Folgerung gezogen, dass es ein Minimalquantum der Electricität geben müsse und auch bereits den annähernden Werth desselben berechnet.[1]) Diese Arbeit ist mir erst nach Publication meiner vorläufigen Mittheilungen bekannt geworden und hat daher leider in diesen noch keine Erwähnung gefunden.

1) E. Budde, Wied. Ann. **25.** p. 562. 1885.

Das Resultat, die electrische Beladung der Valenzstellen betreffend, gilt zunächst nur für die freien Valenzen der Ionen in Electrolyten. Aber es sind viele Thatsachen bekannt, welche dafür sprechen, dass die electrolytische Leitung eine weit mehr verbreitete Eigenschaft ist, als man früher glaubte, dass dieselbe keineswegs ausschliesslich den Säuren und Salzen zukommt. Auch ist dieselbe, wie wir mit Sicherheit wissen, durchaus nicht auf den flüssigen Aggregatzustand beschränkt. Ferner können wir in zahlreichen Fällen aus secundären Processen bei der Electrolyse auf die electrische Ladung von Valenzen schliessen, welche nicht nothwendig die freien Valenzen eines Ion sind. Aus stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff entwickelt. Entweder ist nun in diesem Falle der Sauerstoff selbst Anion, oder derselbe entsteht secundär durch Einwirkung des Chlors auf das Lösungswasser. In letzterem Falle würden die Chloratome, indem sie mit dem Wasserstoff des Wassers neue Chlorwasserstoffsäure bilden, ihre ursprüngliche negative Ladung behalten, sodass also der neutral entweichende Sauerstoff die entsprechenden Aequivalente negativer Ladung an die Anode abgeben müsste. Auf jeden Fall können wir schliessen, dass auch in den Wassermolecülen, welche bei der Electrolyse, wenigstens der *concentrirten* Chlorwasserstoffsäure, gewiss nicht wesentlich betheiligt sind, der Sauerstoff negative Ladung besitzt. In derselben Weise kommt man für viele andere Fälle zu der sicheren Folgerung, dass auch andere Valenzen die electrische Ladung besitzen als die freien Ionenvalenzen. Jedes Atom oder jede Atomgruppe, welche bei einem secundären Process an die Stelle eines Ion treten kann, muss für jede Valenz mit einem electrischen Elementarquantum beladen sein.

Es bleibt zunächst eine offene Frage, ob bei der electrolytischen Ausscheidung freier neutraler Molecüle die Neutralisation so zu denken ist, dass jedes einzelne Atom des Ion neutralisirt wird; oder ob dieselbe in der Weise geschieht, dass beispielsweise beim Wasserstoff ein Atom sein positives Elementarquantum an die Kathode abgiebt, dafür ein negatives empfängt, und sich mit einem anderen Atom, welches seine positive Ladung behalten hat, zu einer als Ganzes

neutralen Molecüls vereinigt. Hr. v. Helmholtz spricht sich für die letztere Alternative aus, welche zugleich mit der aus Avogadro's Gesetz gezogenen Folgerung übereinstimmt, dass die Molecüle des freien Wasserstoffes aus je zwei Atomen zusammengesetzt sind.

Dass Atome derselben Art, wie nach dieser Ansicht bei den Gasen die beiden Atome eines Molecüls, Ladungen entgegengesetzter Art besitzen können, folgt in anderen Fällen mit Sicherheit aus electrolytischen Processen. So ist der Schwefel in den Schwefelmetallen Anion, also negativ geladen; in Schwefelsäure muss er aber positiv geladen sein, da er bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure an der Kathode abgeschieden wird — ob dies durch einen primären oder einen secundären Process geschieht, kommt, wie oben auseinandergesetzt, dabei nicht in Betracht. Analog können wir auch für den Stickstoff schliessen; man muss annehmen, dass in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H die freie Valenz der Gruppe N_3 als diejenige eines Anion negativ geladen sei; dagegen bei der Electrolyse von Amoniaksalzen und salpetersauren Salzen wird unter Umständen freier Stickstoff an der Kathode abgeschieden; also ist in diesen Verbindungen wenigstens ein Theil seiner Valenzwerthe positiv geladen.

Zu der Anschauung, dass von den beiden Atomen, welche die Molecüle eines Gases bilden, das eine positiv, das andere negativ electrisch sei, ist auf ganz anderem Wege auch Hr. W. Giese[1]), sowie später auch Hr. A. Schuster[2]) gelangt, welche annehmen, dass unter dem Einflusse electrischer Kräfte die beiden entgegengesetzt geladenen Atome getrennt werden und als Ionen die Leitung der Electricität in Gasen ermöglichen. Diese Annahme hat durch die Versuche der beiden genannten und anderer Physiker[3]) einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt.

---

1) W. Giese, Wied. Ann. **17.** p. 538. 1882; **38.** p. 403. 1889.

2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. London **37.** p. 317. 1884; 1887 Nr. 256; 1890 Nr. 291 p. 526.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **15.** p. 432. 1883; **29.** p. 358, 441. 1890; **36.** p. 313. 1893; Proc. Roy. Soc. **53.** p. 90. 1893; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32.** p. 1. 1887; R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. **40.** p. 161. 1890; E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35.**

Aus den oben angeführten Betrachtungen gelangt Hr. v. Helmholtz zu dem Schlusse, dass nicht nur bei den Ionen, sondern ganz allgemein jeder Valenzwerth eines Atoms mit je einem Elementarquantum entweder positiver oder negativer Electricität beladen sei.

Weiterhin schliesst Hr. v. Helmholtz aus Betrachtung der Arbeitsleistungen bei der Electrolyse, dass die Elementarquanta der beiden Electricitäten $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$, mit verschiedener Kraft von verschiedenen Atomen (vielleicht auch von den verschiedenen Verbindungsstellen eines einzelnen multivalenten Atoms) angezogen werden. Wasserstoff und die Metalle müssen stärkere Anziehung für $+\varepsilon$, schwächere für $-\varepsilon$ haben; umgekehrt Sauerstoff und die Halogene.[1]) Eine solche, für verschiedene Substanzen und für die beiden Electricitäten verschiedene Anziehung zwischen ponderabler Materie und Electricität ist keine ad hoc gemachte Hypothese, sondern muss auch angenommen werden zur Erklärung von Volta's Fundamentalversuch über die Scheidung der Electricitäten beim Contact heterogener Körper.

Aus der Verschiedenheit der Anziehungen für die beiden Electricitäten ergiebt sich, dass unter Leistung positiver Arbeit, welche als abgegebene Wärmemenge erscheinen kann, eine positiv beladene Sauerstoffvalenz ihre Ladung gegen eine negative auszutauschen vermag. Hieraus hat Hr. v. Helmholtz[2]) das Zustandekommen der Convectionsströme in sauerstoffhaltigen verdünnten Säuren erklärt; weiterhin habe ich

---

p. 209. 1888; J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **37.** p. 325 ff. 1889; **39.** p. 330, 331. 1890; C. Ludeking, Phil. Mag. **33.** p. 521. 1892. G. S. Turpin, Studies from the Phys. and Chem. Labor. **1.** p. 283. Owens Coll., Manchester 1893.

1) Dies folgt daraus, dass zur electrischen Neutralisation der Ionen bei der Electrolyse Arbeitsaufwand erforderlich ist. Durch diese Neutralisationsarbeit ist in erster Linie die galvanische Polarisation bedingt. Bei der Electrolyse der Sauerstoffsäuren sind einerseits das Kation H, andererseits beim Anion immer die freien Sauerstoffvalenzen des Säureradicals zu neutralisiren; die Polarisation muss also bei allen Sauerstoffsäuren nahe denselben Werth haben: wie bekannt.

2) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Akad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. **150.** p. 483. 1873; Wied. Ann. **11.** p. 737. 1880. Wissenschaftliche Abhandl. **1.** p. 830. 917.

gezeigt [1]), wie jener Umstand ebenfalls eine vollständige Aufklärung darbietet für das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden, welche Schönbein unter den Namen „Ozonide" und „Antozonide" unterschied.

Die von Berzelius behauptete und auch von Faraday angenommene Identität der chemischen Verwandtschaft und der Electricität spricht Hr. v. Helmholtz auf Grund der entwickelten Schlussfolgerungen dahin aus, dass wenigstens die „bei weitem mächtigsten unter den chemischen Kräften electrischen Ursprungs sind. Die Atome haften an ihren electrischen Ladungen und die einander entgegengesetzten Ladungen wieder aneinander". Wenn jede Valenz mit einem Elementarquantum entweder von $+E$ oder von $-E$ beladen ist, so können electrisch neutrale Verbindungen nur hergestellt werden, wenn jede positiv beladene Valenzstelle sich mit je einer negativ beladenen verbindet. „Daraus folgt dann unmittelbar, dass jede Verwandtschaftseinheit eines Atoms nothwendig mit einer und nur mit einer solchen Einheit eines anderen Atoms verknüpft sein muss. Dies ist in der That die wesentliche Behauptung der Valenztheorie der modernen Chemie."

So würde sich in einfachster Weise Kekulé's Verkettung der Atome durch die Verbindung ihrer Valenzwerthe ergeben, wie sie in den typischen Verbindungen gefunden wird. Electrolyte aber gehören stets zu den typischen Verbindungen. Anders würde es sich verhalten mit den losen molecularen Aggregaten, welche nicht mit Valenzwerthen aneinander geknüpft sind, z. B. der Bindung von Krystallwasser; ihre Bestandtheile können nicht unmittelbar durch electrische Kräfte voneinander getrennt werden; dieselben werden also auch nicht allein durch electrische Kräfte verbunden, sondern anders geartete Molecularkräfte müssen zwischen ihnen wirksam sein.

Hr. v. Helmholtz hat sich bei seinen Folgerungen und Anschauungen der Sprache der alten dualistischen Theorie bedient; gerade in ihr lassen sich die quantitativen Beziehungen bei der Electrolyse am leichtesten und bestimmtesten ausdrücken.

1) F. Richarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**. p. 1675. 1888.

Sind die Schlüsse in der Sprache der *einen* Theorie consequent durchgeführt, so ist der Ausdruck derselben Schlussreihe in der Sprache einer anderen Theorie wie eine Uebersetzung: der wesentliche Inhalt bleibt davon unberührt. Insbesondere ist hervorzuheben, dass alle auf Grund feststehender Thatsachen angestellten Berechnungen mechanischer Grössen, wie der Anziehung zwischen Electricitätsmengen, der Arbeit bei ihrer Trennung etc. von der Sprache der Theorie unberührt bleiben, in welcher der Zusammenhang der Thatsachen bildlich ausgedrückt wird.

II. Aus der kinetischen Gastheorie entnommene Voraussetzungen.

In die Berechnung des electrischen Elementarquantums geht aus der kinetischen Gastheorie die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas ein. Man muss sich darüber klar sein, mit wie geringer Sicherheit diese Zahl bekannt ist. Ihre Berechnung ist in der folgenden Weise zuerst ausgeführt von Hrn. Van der Waals.[1]) Die zu Grunde liegenden Gleichungen sind nach der „kinetischen Theorie der Gase" von Hrn. O. E. Meyer, p. 228—230, folgende:

Es sei L die mittlere moleculare Weglänge, λ die Kante des *einem* Molecül zukommenden Elementarwürfels, ϱ der von Clausius eingeführte „Radius der Wirkungssphäre". Dann ist in erster Annäherung

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}.$$

Eine zweite Beziehung geht aus von dem wahren Volumen b der Molecüle in der Zustandsgleichung von Hrn. Van der Waals. Der Werth von b gilt, wie diese Zustandsgleichung, für die Masseneinheit des betrachteten Gases. O. E. Meyer findet dann aus der Verkleinerung, welche an dem Werthe von L bei einer zweiten Annäherung anzubringen ist:

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \mathfrak{N} \pi \varrho^3,$$

1) J. D. Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth, Leipzig 1881; Beibl. z. Wied. Ann. **1.** p. 10. 1877; Rühlmann, Mechan. Wärmeth. **2.** p. 244.

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molecüle in der Masseneinheit ist. Multiplicire die beiden Gleichungen miteinander und beachte, dass $\mathfrak{N}\lambda^3$ gleich v, dem scheinbaren Volumen, welches die Masseneinheit des Gases als Ganzes einnimmt, so ergiebt sich

$$\varrho = \frac{3\,b}{2\,v} L .$$

Es soll bei Anwendung dieser Gleichung stets eine Atmosphäre als Druckeinheit, und das Volumen v der Masseneinheit beim Druck 1 und der Temperatur 0° als Volumeneinheit gewählt werden. Die von Van der Waals angegebenen Zahlenwerthe für b gelten meist für diese Einheiten. Einige seiner b sind aber für 1 m Quecksilber als Druckeinheit angegeben; die zugehörige Ausnahmsvolumeneinheit ist also das 0,76 fache unserer gewöhnlichen; und da b ein seinem Wesen nach constantes Volumen bedeutet, betragen die Ausnahms-Zahlenwerthe von b das 1/0,76 fache derjenigen für die gewöhnliche Einheit; zur Reduction auf unsere obigen, gewöhnlichen Einheiten sind jene Ausnahms-Zahlenwerthe von b daher mit 0,76 zu multipliciren.[1])

Wird nach dieser Reduction die Formel für ϱ bei einem Gase angewandt, und wird $p = 1$ Atmosphäre, die Temperatur $= 0°$ genommen, so wird $v = 1$, und für L ist der Werth L_0 bei 0° zu nehmen; also

$$\varrho = \frac{3}{2} b L_0 .$$

Für L_0 sind die Werthe genommen, welche aus den für 0° geltenden Reibungscoefficienten η_0 nach den Beobachtungen von Hrn. v. Obermayer[1]) folgen. Dieselben sind in der unten stehenden Tabelle angegeben; aus η_0 ist die Weglänge nach der Formel

$$L_0 = \frac{\eta_0}{0{,}318 \,.\, \mu \,.\, \Omega}$$

1) Die obigen Betrachtungen führen mit Uebergehung der letzten Gleichungen auf p. 229 bei O. E. Meyer für ϱ unmittelbar zu obiger Schlussformel, welche im wesentlichen mit den ersten Gleichungen auf p. 230 ebenda übereinstimmt, in der Form aber, insbesondere bezüglich der Dimensionen, vielleicht übersichtlicher ist.

1) v. Obermayer, Carl's Rep. **13.** p. 156. 1877.

berechnet [1]), wo μ die Dichtigkeit, Ω der Maxwell'sche Mittelwerth der Moleculargeschwindigkeit ist. Die bei Wasserdampf unten angegebene Zahl für η_0 ist den Beobachtungen der Hn. Kundt und Warburg [2]) entnommen.

Die Herkunft der Werthe von b ist in der unten angegebenen Tabelle jedesmal einzeln aufgeführt; wenn verschiedene Beobachtungen bez. Berechnungen für ein und dasselbe Gas erheblich verschiedene Werthe ergeben haben, sind die Extreme, sonst das Mittel angegeben.

ϱ, der „Radius der Wirkungssphäre", wird gleich dem Durchmesser des als starre Kugel gedachten Molecüls angenommen, also deren Querschnitt $q = (\varrho^2 \pi / 4)$. Die Summe Q_0 aller Molecularquerschnitte in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck ergiebt sich aus der Weglänge L_0 nach der Formel [3]):

$$Q_0 = \frac{1}{4\sqrt{2}\, L_0}.$$

Endlich wird dann Q_0/q die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas bei 0° und Atmosphärendruck. Die Resultate, stets in C. G. S.-Einheiten angegeben, sind in der auf folgender Seite stehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Werthe von ϱ sind nicht sehr voneinander verschieden, obwohl die Zahl der Atome in einem Molecül zwischen 2 und 8 (bei C_2H_5Cl) beträgt; auch sind die Werthe von ϱ ganz ähnlich den aus anderen Ueberlegungen erschlossenen. (Vgl. O. E. Meyer § 102, § 107.) Allgemein kann der Durchmesser eines Molecüls etwa von der Grössenordnung 10^{-8} cm angesehen werden; die obigen Zahlen liegen zwischen dem 6 fachen und der Hälfte dieses Werthes.

Die Zahlen für N gruppiren sich zwar anscheinend um ein Mittel, welches etwa 10^{20} beträgt; sie liegen aber bis zum 12 fachen und $^1/_{30}$ dieses Werthes, entsprechen also sehr

1) O. E. Meyer, l. c. p. 323.

2) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **155.** p. 540. 1876; O. E. Meyer, l. c. p. 141. 142. Der Werth η ist auf 0° reducirt unter der Annahme, dass der Reibungscoefficient für Wasserdampf wie für andere der Condensation nahe Gase der absoluten Temperatur proportional sei. (O. E. Meyer, p. 159.)

3) O. E. Meyer, l. c. p. 206.

wenig Avogadro's Regel.[1]) Das liegt gewiss nicht lediglich an der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Beobachtungen, sondern an den Principien der ganzen Ueberlegungen über den „Radius der Wirkungssphäre", über die Art, wie die räumliche Ausdehnung der Molecüle in die Weglänge und in die Zustandsgleichung eingeht etc., Ueberlegungen, die man aber vorläufig mit der ihnen anhaftenden Unsicherheit hinnehmen muss, will man nicht überhaupt das intellectuelle Opfer eines Verzichtes auf derartige Speculationen bringen; wenn man nur jederzeit ihrer grossen Unsicherheit eingedenk bleibt.

	η_0	L_0	Q_0	b	ϱ	$N=\frac{Q_0}{q}$
Luft	1677	912	19400	0,0025[2])	3,42	21
Stickstoff . . .	1659	918	19200	0,00176[3])	2,42	42
Wasserstoff . .	861	1783	9900	0,0024[5])	6,42	3*
				0,00049[4])	1,31	73
Kohlensäure . .	1383	613	28800	0,0028[5])	2,58	55
				0,00059[3])	0,54	1252*
Stickoxydul . .	1353	598	29500	0,00191[6])	1,71	128
Aethylen . . .	922	508	34800	0,0025[7])	1,91	121
Wasserdampf. .	909	628	28100	0,00105[8])	0,99	365
Schweflige Säure	1225	444	39800	0,00249[9])	1,66	184
Chloräthyl . . .	889	325	54400	0,00397[9])	1,94	184
Chlorwasserstoff .	1379	672	26300	0,00173[9])	1,74	110
	10^{-7}	10^{-8} cm	cm^2		10^{-8} cm	10^{18}

1) Die extremen Werthe für N, welche in der Tabelle mit * bezeichnet sind, gehen übrigens aus einer Berechnungsweise hervor, bei welcher *nur* die Abweichung für Wasserstoff und Kohlensäure vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz berücksichtigt ist, während die anderen, dem Mittel näheren Werthe für dieselben Gase aus den Abweichungen auch vom Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet sind. Vgl. O. E. Meyer, l. c. p. 74. 230.

2) Van der Waals-Roth, l. c. p. 72; und Berechnung von O. E. Meyer, l. c., p. 74.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 74.

4) Van der Waals-Roth, l. c. p. 99.

5) Van der Waals-Roth, l. c. p. 74. 81. 85. 94. 136.

6) Van der Waals-Roth, l. c. p. 84. 136.

7) Van der Waals-Roth, l. c. p. 86. 101. 136.

8) Van der Waals-Roth, l. c. p. 135.

9) Van der Waals-Roth, l. c. p. 136.

III. Berechnung des electrischen Elementarquantums.

Die folgende Rechnung knüpft an die „Berechnung der electrostatischen Wirkung der electrolytischen Ladungen von 1 mg Wasser“ an, welche Hr. v. Helmholtz im Anhang I zur Faraday-Rede gegeben hat.

Nach den neuesten Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch [1]) scheidet 1 Ampère in 1 sec 0,1740 ccm Knallgas, also 0,1160 ccm Wasserstoff von 0^0 und Atmosphärendruck aus. Die in 1 sec von der Intensität 1 Ampère durch einen Querschnitt des Stromes transportirte Electricitätsmenge ist gleich 10^{-1} electromagnetischen, oder gleich $3 . 10^9$ electrostatischen C. G. S.-Einheiten. Davon fliesst die Hälfte als positive Electricität in der einen, die Hälfte als negative in der anderen Richtung. Als den betrachteten Querschnitt nehmen wir die Kathode. Die sämmtlichen als Kation vorhandenen H-Atome sind ursprünglich positiv beladen. Von denjenigen, welche als neutrales Gas entweichen, gibt die Hälfte bei der Electrolyse die positive Ladung an die Kathode ab, erhält dafür negative Ladung und vereinigt sich mit der anderen Hälfte, welche ihre positive Ladung behalten hat, zu Molecülen, welche je ein positives und je ein negatives Atom enthalten. Hieraus und aus den obigen Zahlenangaben folgt, dass in 0,1160 ccm Wasserstoffgas die gesammte Ladung der positiven bez. der negativen Atome $15 . 10^8$ positive bez. negative electrostatische C. G. S.-Einheiten beträgt. Nennen wir E den absoluten Werth der Ladung einer Art, welche in 1 ccm Wasserstoff bei 0^0 und Atmosphärendruck vorhanden ist, so folgt

$$E = 129 . 10^8 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1} \text{ pro ccm.}$$

Für ein Gas, dessen Molecüle aus 2 zweiwerthigen oder dreiwerthigen Atomen bestehen, z. B. für Sauerstoff uud Stickstoff, hat E den zweifachen oder dreifachen Werth.

An die erste Ausführung dieser Rechnung hatte ich die Beantwortung der Frage angeknüpft, ob die electrolytische Leitung in einem Gase durch die Ionenladungen auch bei den

1) F. und W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

stärksten Verdünnungsgraden noch leicht vorstellbar erscheine.[1]) Die stärkste Verdünnung, welche mit Toepler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpen erreicht wird, beträgt etwa ein Hundert-Milliontel Atmosphäre.[2]) Dabei kommen also auf 1 ccm Wasserstoff noch 129 electrostatische Einheiten positiver und negativer Electricität und entsprechend das Doppelte bez. Dreifache für Sauerstoff resp. Stickstoff. Eine Kugel von 1 cm Halbmesser auf ein Potential von 300 Volt geladen, enthält eine electrostatische Mengeneinheit. Ein schneller Uebergang einer solchen Ladung von der Kugel in das Gas würde also auch bei den grössten herstellbaren Verdünnungen für die Vorstellungen keine Schwierigkeit machen.

Aus der oben berechneten electrischen Gesammtladung einer Art E, welche in 1 ccm Wasserstoffgas vorhanden ist, und aus der Zahl N der Molecüle ergiebt sich eine angenäherte Berechnung der Ladung einer Valenzstelle. Die Unsicherheit dieser und aller analogen Berechnungen soll nach dem Vorgange von Hrn. A. P. Chattock (vgl. Citat p. 415) durch das Zeichen $\approx$ statt des Gleichheitszeichens angedeutet werden. Für $N \approx 10^{20}$ wird das Helmholtz'sche Elementarquantum

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \approx 129 \,.\, 10^{-12}\, \mathrm{cm}^{3/2}\, \mathrm{g}^{1/2}\, \mathrm{sec}^{-1}.$$

Hr. E. Budde findet $510 \,.\, 10^{-12}$ C. G. S.; G. J. Stoney[3]) $30 \,.\, 10^{-12}$ C. G. S. Nach den früheren Ausführungen würden die extremsten der in der Tabelle auf p. 395 vorkommenden Werthe von N für das Elementarquantum Abweichungen bis zum 30fachen und bis zu einem Zwölftel von dem oben angegebenen mittleren Werthe ergeben.

IV. Grössenverhältniss von Gravitation, electrostatischen und electrodynamischen Kräften zwischen den Atomen eines Molecüls.

Hr. v. Helmholtz hat in der Faraday Rede bereits gezeigt, dass die electrolytischen Ladungen von Wasserstoff

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrh. Ges. Bonn **47.** p. 114, 1. December 1890. Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 28/30. 1893.

2) E. B. Hagen, Wied. Ann. **12.** p. 438. 1881; A. Raps, Wied. Ann. **48.** p. 379. 1893.

3) G. J. Stoney, Trans. Royal Dublin Soc. (2) **4.** p. 563—608, 1891.

und Sauerstoff im Wasser, wenn seine beiden chemischen Bestandtheile, ohne ihre Ladungen zu verlieren, voneinander getrennt werden könnten, eine Anziehung aufeinander ausüben würden, welche der gegenseitigen Gravitation ihrer ponderablen Träger um das 400,000 Billionenfache überlegen wäre.[1]) Da beide Arten von Kräften dem Newton'schen Gesetze gehorchen, kann man die Vergleichung beider Kräfte unabhängig von der Entfernung und Masse machen. Diesen Schluss können wir also auch unmittelbar übertragen auf die beiden Atome eines Molecüls. Wenn nun auch dabei die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass die beiden Atome gegenüber ihrer Entfernung als Punkte zu betrachten sind, so werden doch die electrischen Ladungen ihren Sitz an den einander zugekehrten Seiten der Atome haben und also a fortiori die Anziehung der electrischen Ladungen sehr viel grösser sein, als die Gravitation der beiden Atome aufeinander.

Infolge der Wärmebewegung werden aber die Valenzladungen der beiden Atome eines Molecüls auch electrodynamische Kräfte aufeinander ausüben können. Im gasförmigen Zustande wird das Molecül als Ganzes eine fortschreitende Bewegung haben, deren Geschwindigkeit mit u bezeichnet werde; ausserdem wird das Molecül Drehung um den Schwerpunkt ausführen, wobei noch der Abstand der beiden Atome veränderlich sein kann. Unter vereinfachenden Annahmen ist leicht zu zeigen, dass die electrodynamische Kraft der sich bewegenden Valenzladungen gegen die electrostatischen ausserordentlich klein ist.

Die beiden Atome sollen gleiche Masse haben; sie sollen mit ihren Ladungen ε als punktförmig angenommen werden; die innere Molecularbewegung soll in einer Umkreisung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes mit constanter Geschwindigkeit c bestehen. Die electrodynamische Wirkung, die theils von der fortschreitenden Bewegung, theils von der inneren Kreisbewegung herrührt, kann der Grössenordnung nach etwa aus einem der electrodynamischen Grundgesetze berechnet werden. Weber's Gesetz gäbe keine Wirkung. Die Grundgesetze von Riemann und Clausius ergeben eine solche in Richtung der

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden 2. p. 317.

Verbindungslinie; bezeichnen wir mit r den Abstand der beiden Atome, mit v die Lichtgeschwindigkeit, so ergiebt sich für die electrische Gesammtkraft stets ein Ausdruck von der Form

$$\frac{\varepsilon^2}{r^2}\left(1 + n\frac{u^2}{v^2}\right).$$

Für die innere Kreisbewegung ist c statt u zu setzen; n ist ein Zahlenfactor, der für die verschiedenen Berechnungsweisen resp. für die beiden Bewegungsarten verschiedene, zwischen -4 und $+4$ liegende Werthe hat; die electrodynamische Wirkung wird zu vernachlässigen sein, wenn u und c klein sind gegen $v = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}.

Was zunächst u betrifft, so ist sein Mittelwerth aus der kinetischen Gastheorie bekannt[1]); derselbe ist am grössten für Wasserstoff $= 1{,}7 \cdot 10^5$ cm sec^{-1}, also in der That klein gegen v. Für c erhalten wir einen Anhalt aus der Theorie des Wärmegleichgewichtes zwischen mehratomigen Gasmolecülen von Hrn. Boltzmann.[2]) Nach derselben ist die mittlere lebendige Kraft L_a der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls gleich der gesammten mittleren lebendigen Kraft l *eines* Atoms. Nenne ich noch die mittlere lebendige Kraft der inneren Bewegung in einem Molecül L_i, so ist die gesammte lebendige Kraft eines Molecüls $= L_a + L_i$, und bei einem zweiatomigen Molecül der auf ein Atom entfallende Antheil

$$l = \frac{(L_a + L_i)}{2}.$$

Aus Boltzmann's Resultat $l = L_a$ folgt daher

$$L_i = L_a.$$

Geschieht, wie zur Vereinfachung angenommen werden musste, die fortschreitende Bewegung mit der constanten Geschwindigkeit u, die innere Kreisbewegung mit der constanten linearen Geschwindigkeit c, so ist also $c = u$. Auch c ist mithin klein gegen die Lichtgeschwindigkeit v, und unter den vereinfachenden Annahmen jede electrodynamische Wirkung der bewegten Valenzladungen aufeinander zu vernachlässigen.

1) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 45.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. mathem. Kl. **63.** p. 417. 1871.

Wenn nun auch die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, dass erstens die Atome und ihre Ladungen als punktförmig anzusehen sind, zweitens, dass die intramoleculare Bewegung der Atome in Umkreisung des Schwerpunktes besteht, so wird dadurch doch nicht die Grössenordnung im Verhältnisse von electrostatischer und electrodynamischer Kraft geändert werden. Wir werden also letztere ebenso wie die Gravitation gegenüber der ersten Kraft vernachlässigen können.

Ueber andere Kräfte ausser den electrischen und der Gravitation, welche zwischen den Atomen eines Molecüls thätig sein könnten, wissen wir nichts Sicheres. Wir wollen daher im Folgenden für einige Fälle, in welchen ein Vergleich mit anderen experimentellen Daten zu Gebote steht, zusehen, zu welchen Folgerungen die Annahme führt, dass die electrostatischen Kräfte der Ladungen der Valenzstellen die einzigen zwischen zwei Atomen eines Molecüls wirksamen Kräfte seien.

V. Die Dissociationswärme eines aus zwei Atomen bestehenden Molecüls.

Die Wärmeentwickelung bei chemischen Processen wird im Sinne der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie vornehmlich durch die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Materie für die beiden Arten der Electricität bedingt sein. Betrachten wir z. B. die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas. Aus den neutralen Molecülen $(H+)(-H)$ und $(Cl+)(-Cl)$ gehen schliesslich die Molecüle $(H+)(-Cl)$ hervor. Die erste Phase des Processes ist die Trennung der zu je zweien verbundenen Wasserstoff- und Chloratome. Dabei leistet die Anziehung der beiden entgegengesetzten Ladungen negative Arbeit. Die zweite Phase besteht darin, dass die negative Hälfte der H-Atome ihre schwach festgehaltene negative Ladung an Cl-Atome abgeben und dafür die stärker angezogene positive Ladung erhalten, während die Hälfte der Cl-Atome ihre schwach festgehaltene $+\varepsilon$ abgeben und dafür die stärker angezogene $-\varepsilon$ erhalten. Das Resultat dieses Austausches ist also, dass alle H-Atome positiv und alle Cl-Atome negativ beladen sind und offenbar leisten bei diesem Austausch die Anziehungskräfte zwischen den ponderablen Atomen und den Electricitäten positive Arbeit. Die dritte Phase des Processes

ist die Vereinigung je eines (H +) mit einem (− Cl) Atom zu neutralen Salzsäuremolecülen. Hierbei leistet die Anziehung der beiden Ladungen positive Arbeit. Die Arbeitsleistungen während der ersten und dritten Phase werden annähernd gleich und entgegengesetzt sein, sodass die chemische Wärmeentwickelung hauptsächlich durch die zweite Phase, also durch die Verschiedenheit der Anziehungskraft ein und derselben Valenzstelle für die beiden Arten der Electricität gegeben ist.

Ganz anders verhält es sich bei der Dissociation eines Gases. Die neutralen Molecüle $(X+)\,(-X)$, welche durch *eine* Bindung zusammenhaften, sollen bei höherer Temperatur in die beiden isolirten Atome zerfallen. Wenn die Anziehung der beiden Ladungen die einzige zwischen den Atomen wirksame Kraft ist, würde die negative Arbeit derselben wesentlich die Wärmeabsorption bei der Dissociation bedingen. In Bezug auf die zuzuführende Energie ist ausser der von den Kräften geleisteten Arbeit noch zu berücksichtigen, welchen Inhalt an lebendiger Kraft das dissociirte Gas einerseits und das nicht dissociirte Gas andererseits besitzen. Wir gehen aus von dem dissociirten Gase. Das Volumen soll constant sein, sodass äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir denken uns das dissociirte Gas abgekühlt bis auf eine Temperatur, bei welcher die Vereinigung aller Atome zu zweien eintreten kann, denken uns aber zunächst das Gas bei dieser Temperatur noch dissociirt. Dann soll die Association eintreten und nach derselben das Gas wieder auf die vorherige Temperatur gebracht werden. Die hierbei zu entziehende Wärmemenge ist die „Dissociationswärme". Der Gesammtinhalt an lebendiger Kraft ist vor und nach der Association derselbe; dies folgt unmittelbar daraus, dass bei derselben Temperatur der Mittelwerth der gesammten lebendigen Kraft je eines Atoms, auch bei verschiedenen Gasen, stets denselben Werth hat, einerlei, ob die Atome isolirt oder zu Molecülen verbunden sind. Da also der Inhalt an lebendiger Kraft ungeändert bleibt, ist die Dissociationswärme gleich der Veränderung der potentiellen Energie, oder gleich der Arbeit der Kräfte, welche die beiden Atome eines Molecüls aufeinander ausüben.

Diese Anziehung soll nun nach unserer Annahme durch die electrostatische Kraft der Valenzladungen gegeben sein.

Wenn diese wieder als punktförmig angenommen werden und im Zustande der Association sich im Abstande r voneinander befinden, so ist die Arbeit bei der Annäherung aus unendlicher Entfernung nach der Bezeichnung unserer früheren Gleichungen für ein Molecül gleich ε^2/r.

Bezeichnen wir den Mittelwerth einer Grösse x wie üblich durch $\bar{x}$, so wird dieselbe Arbeit für alle N-Molecüle in einem Kubikcentimeter

$$W = N\varepsilon^2 \overline{\frac{1}{r}}.$$

Das einem Doppelstern vergleichbare System der sich um einander bewegenden beiden Atome wird in Bezug auf die Raumerfüllung bei den Zusammenstössen des Molecüls sich ähnlich verhalten wie eine Kugel, deren Durchmesser gleich ist dem mittleren Abstande der beiden Atome [1]); $\bar{r}$ kann gleich dem Moleculardurchmesser ϱ von p. 11 genommen werden. Wenn ferner grosse Abweichungen des Momentanwerthes r vom Mittelwerthe $\bar{r}$ nur sehr selten vorkommen, so kann auch ohne Fehler der Grössenordnung

$$\overline{\frac{1}{r}} \approx \frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{\varrho}$$

gesetzt werden. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, ist schon von vornherein plausibel; es folgt aber auch aus Hrn. Boltzmann's kinetischer Theorie mehratomiger Gase. Nach derselben ist für ein Atom bei gegebener Lage und gegebener lebendiger Kraft jede Richtung gleich wahrscheinlich.[2]) Daraus folgt für ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül, dass eine Bewegungsrichtung, welche zu der Verbindungslinie der beiden Atome nahe senkrecht ist, sehr viel häufiger vorkommt als jede andere, und dass die Häufigkeit abnimmt bis zur Bewegungsrichtung in der Verbindungslinie selbst. Z. B. verhält sich die Wahrscheinlichkeit einer Bewegungsrichtung, welche mit der Verbindungslinie der beiden Atome einen Winkel von 89^0 bis 90^0 einschliesst, zu der Wahrscheinlichkeit einer solchen in einem Winkel von 0^0 bis 1^0 ebenso, wie auf der Erdkugel der Flächeninhalt der äquatorialen Zone von 0^0 bis 1^0 geogr.

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 213.
2) L. Boltzmann, l. c. p. 416.

Breite zu der Polarkappe von 89° bis 90° Breite. Wenn nun die der tangentialen nahe Bewegungsrichtung an Häufigkeit so sehr überwiegt, so muss die Bahn der nach unserer Annahme unter dem Einfluss einer Newton'schen Kraft sich umeinander bewegenden Atome sehr viel häufiger eine nahezu kreisförmige, d. h. elliptische mit geringer Excentricität, als eine gestreckte von grosser Excentricität sein.[1]) Dann ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die Momentanwerthe von r sehr selten weit vom Mittelwerth $\overline{r}$ abweichen, und es kann also

$$\overline{\frac{1}{r}} \approx \frac{1}{\varrho}$$

gesetzt werden.

Dies eingesetzt wird die Gleichung für die Dissociationswärme:

$$W\varrho \approx N\varepsilon^2.$$

Die Dissociationswärme W ist für einige dem theoretisch betrachteten Falle entsprechende Gase bekannt; werden für ϱ, N, ε ferner ihre im früheren angenommenen Werthe gesetzt, so lässt sich unsere Gleichung controlliren; dass dieselbe für Untersalpetersäure und Joddampf der Grössenordnung nach erfüllt ist, habe ich bereits früher bestätigt.[2])

Der Vorgang der Dissociation von Untersalpetersäure N_2O_4 zu $2NO_2$ ist für uns vollkommen analog der Dissociation

---

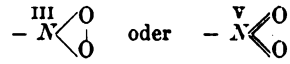
1) Vorstehende Ueberlegung lässt sich analytisch durchführen; vgl. Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin, **10.** p. 76, 77; 26. Juni 1891. Es ergiebt sich ein Resultat von der Form:

$$\overline{\frac{1}{r}} = \frac{q}{\overline{r}},$$

Der Faktor q, nahe = 1, kommt bei der Unsicherheit der anderen Ueberlegungen nicht in Betracht.

2) F. Richarz, Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. **48.** p. 25, 26; 12. Jan. 1891. Verh. d. Phys. Ges. Berlin, **10.** p. 73—79, 1891. Die Literatur über die Messungen der Dissociationswärme vgl. daselbst, und Wied. Ann. **48.** p. 491/492. 1893. — Welche von den vier Grössen W, ϱ, N, ε man vermöge meiner obigen Gleichungen aus den drei übrigen berechnet, um den so berechneten Werth mit dem direct beobachteten zu vergleichen, ist selbstverständlich gleichgültig. In meiner ersten Publication hatte ich ϱ gewählt, in der zweitgenannten ε; Hr. Ebert führt die Rechnung für W durch. (Wied. Ann. **50.** p. 255—260. 1893.)

von zwei Atomen, die mit einer Bindung verknüpft sind; denn die einwerthige Gruppe



spielt bei derselben vollkommen die Rolle eines Atoms.

Aus den Versuchen von Berthelot und Ogier ergiebt sich für Untersalpetersäure (bezogen auf die in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse):

$$W = 25 . 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Für die Dissociation des Joddampfes hat Hr. Boltzmann aus Versuchen von Fr. Meyer und J. M. Crafts für die im selben Volumen enthaltene Masse berechnet:

$$W = 54 . 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Endlich hat Hr. E. Wiedemann aus Messungen der Wärmemenge, welche zur Ueberführung des Banden- in das Linienspectren nöthig ist, gefunden, dass einem Gramm Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome etwa 128 000 Gramm-Calorien zugeführt werden müssen.[1]) Daraus ergiebt sich für die im Kubikcentimeter bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse:

$$W = 483 . 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Auch diesen Werth habe ich, wie die beiden anderen, schon bei der ausführlichen Zusammenstellung des lediglich kinetischen Theiles meiner Schlussfolgerungen mit in Betracht gezogen.[2])

Die abgeleitete Gleichung für die Dissociationswärme wollen wir so benutzen, dass wir aus W, ϱ und N den Werth von ε^2 berechnen, welcher Werth die Constante in der Newton'schen Kraft zwischen den Valenzladungen ist und in allen Consequenzen der Theorie auftreten muss und gegebenenfalls berechnet werden kann, so auch weiterhin im nächsten Abschnitt dieser Arbeit. Setzen wir $N \approx 10^{20}$, $\varrho \approx 10^{-8}$ cm, so erhalten wir aus den betreffenden Werthen der Dissociationswärme

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 253. 1880; **18.** p. 509. 1883; Ostwald, Allgem. Chemie. **2.** p. 49.

2) F. Richarz, Wied. Ann **48.** 492. 1893.

bei Untersalpetersäure: $\varepsilon \approx 50 . 10^{-12}\,\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$
bei Joddampf: $\varepsilon \approx 73 . 10^{-12}$ „
bei Wasserstoff: $\varepsilon \approx 220 . 10^{-12}$ „

Dass diese Werthe mit dem aus der Electrolyse folgenden $\varepsilon \approx 129 . 10^{-12}$ so nahe übereinstimmen, ist bei der grossen Unsicherheit der Berechnungen und der Willkür verschiedener Annahmen theilweise Zufall; man darf durchaus nicht sagen, dass durch diese Uebereinstimmung die electrochemische Theorie bestätigt sei. Denn es könnten ausser den electrostatischen Kräften der Valenzladungen noch andere Kräfte von doppelter, dreifacher oder ähnlicher Grösse vorhanden sein, ohne dass die gefundene Uebereinstimmung innerhalb der Grenzen ihrer Unsicherheit gestört würde. Das aber werden wir sagen dürfen, dass wir nicht in Widerspruch mit den experimentellen Daten für die Dissociationswärme treten, wenn wir mit Hrn. v. Helmholtz annehmen, dass die chemischen Kräfte zwischen den Atomen mit den electrostatischen zwischen den Valenzladungen identisch sind.

VI. Anwendung des Satzes vom Virial und der Boltzmann'schen Theorie mehratomiger Gase.

Die innere Bewegung der Atome in einem Molecül ist eine stabile; auf sie lässt sich daher der Virialsatz von Clausius anwenden.[1]) Da die Zahl der in Wechselwirkung begriffenen Molecüle sehr klein ist, gegen die Gesammtzahl, kann von den Kräften der Molecüle untereinander abgesehen werden. In einem gegebenen Augenblicke kommen alle möglichen Zustände der relativen Bewegung und Lage, welche die Atome *eines* Molecüls nacheinander annehmen, gleichzeitig bei den verschiedenen Molecülen vor. Es werde mit A_i die gesammte lebendige Kraft der inneren Bewegung der Atome in der Volumeneinheit, also diejenige der Bewegung der Atome relativ zum Schwerpunkte des Molecüls, welchem sie angehören, bezeichnet. $f(r)$ sei die gegenseitige Anziehung der Atome eines Molecüls. Dann ergiebt nach obigem der Virialsatz[2]):

$$A_i = \tfrac{1}{2} \Sigma r f(r)$$

1) Clausius, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **27.** p. 114. 1870, Pogg. Ann **141.** p. 125. 1870; Jubelbd. p. 411. 1874; Literatur vgl. Wied. Ann. **48.** p. 468. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann **48.** p. 470. ff. 1893.

Für die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in der Volumeneinheit, A_a, ergiebt sich ebenfalls aus dem Virialsatz [1])

$$A_a = \tfrac{3}{2} p,$$

wo p der Druck ist.

Die bereits mehrfach erwähnte kinetische Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann ergiebt $A_i = A_a$ für zweiatomige Gase, von welchem Resultat (auf *ein* Molecül bezogen) bereis auf p. 399 Gebrauch gemacht wurde. Wir erhalten also:

$$\Sigma r f(r) = 3p.$$

Nimmt man nun wieder an, die Kraft $f(r)$ sei die electrostatische Anziehung der Valenzladungen, und die Atome nur mit einer Bindung verknüpft, so ist $f(r) = \varepsilon^2/r^2$, und bei Einführung unserer früheren Bezeichnungen kann gesetzt werden:

$$\Sigma r f(r) = N\varepsilon^2 \frac{1}{r} \approx \frac{N\varepsilon^2}{\varrho}.$$

Der Virialsatz ergiebt dann:

$$N\varepsilon^2 \approx 3p\varrho.$$

p ist gleich $1{,}01 \cdot 16^6$ Dynen pro cm^2; nimmt man wieder $N \approx 10^{20}$, $\varrho \approx 18^{-8}$ cm, so folgt:

$$\varepsilon \approx 17 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}} \cdot \mathrm{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Auch dieser Werth liegt wieder innerhalb der Grenzen der Unsicherheit des aus der Electrolyse folgenden.

Die vorstehende Berechnung aus Virialsatz und Boltzmann's Theorie ist nicht unabhängig von derjenigen aus der Dissociationswärme nach der Gleichung:

$$W = N\varepsilon^2 \frac{1}{r}.$$

Denn hieraus und aus dem Virialsatz in der Form:

$$3p = N\varepsilon^2 \frac{1}{r}$$

würde sich ergeben $W = 3p$, welche Bedingung aber nicht erfüllt ist. Vielmehr ist die Bedingung der Stabilität der Mole-

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 470 ff. 1893.

cüle, wie ich an anderem Orte nachgewiesen habe [1]), dass W gross sei gegen p und zwar so, dass $e^{W/p}$ gross ist gegen 1. Die Stabilitätsbedingung ist, wie l. c. gezeigt, in der That erfüllt, da W/p für N_2O_4 gleich 25, für J_2 gleich 53, für H_2 gleich 478 ist. Unser jetziger Widerspruch gegen diese allgemein gültige und erfüllte Stabilitätsbedingung rührt davon her, dass wir zur Vereinfachung die Atome als Massenpunkte betrachteten und zwischen ihnen eine Kraft angenommen haben, welche einer Potenz der Entfernung proportional ist; dies ist wie l. c. p. 477 nachgewiesen, unzulässig. Molecüle, deren Atome durch eine Newton'sche Kraft verbundene Massenpunkte wären, sind nicht stabil; eine einfache Rechnung, welche der l. c. p. 483 ff. analog ist, ergiebt für solche Molecüle zwei Zustände, die an Wahrscheinlichkeit allen anderen weit überlegen sind: Entweder fallen die Atome dauernd in einen Punkt zusammen, oder sie sind soweit voneinander entfernt, dass sie keine Kräfte aufeinander ausüben, was der Dissociation entspricht.

Trotzdem kommt der Widerspruch für uns bei der Berechnung des Elementarquantums ε nicht in Betracht, weil die Bedingung $e^{W/p}$ gross gegen 1 schon durch mässige Werthe von W/p erfüllt ist, und die Unsicherheit in unseren Berechnungen so gross ist, dass ihre Grenzen noch weit mehr verschiedene Werthe einschliessen. Von „Uebereinstimmung" kann von vornherein keine Rede sein, sondern nur von „Nichtwidersprechen".

VII. Vergleich mit den Lichtschwingungen.

Halten wir weiterhin wie bisher an der Annahme fest, dass wir die Atome als Punkte ansehen dürfen, welche im gasförmigen Zustande frei um einander beweglich sind. Ist dann nur die electrostatische Kraft zwischen denselben wirksam, so kann die Dauer eines Umlaufes um den gemeinsamen Schwerpunkt aus der Gleichung angegeben werden, welche für die Planetenbewegung das dritte Keppler'sche Gesetz liefert; dabei werde angenommen, dass die beiden Atome des Molecüls nur durch *eine* Valenz verbunden seien.

---

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 490 ff. 1893.

Wenn zwei Massenpunkte m_1 und m_2 unter dem Einflusse der Gravitationskraft

$$f(r) = G\frac{m_1 m_2}{r^2}$$

sich bewegen, so ist das dritte Keppler'sche Gesetz

$$\frac{4\pi^2 A_1^3}{T^2} = \frac{G m_2^3}{(m_1 + m_2)^2},$$

wo A_1 die grosse Halbaxe der Bahnellipse von m_1, T die Umlaufzeit ist.

Die electrostatische Kraft ist $f(r) = \varepsilon^2/r^2$; also ist zu setzen $G m_1 m_2 = \varepsilon^2$; führen wir ferner die ganze grosse Axe $\mathfrak{A}_1 = 2A_1$ ein, so wird

$$T = \frac{\pi}{\varepsilon}\sqrt{\frac{m_1}{2}}\sqrt{\mathfrak{A}_1^3}\,\frac{m_1 + m_2}{m_2}.$$

Nehmen wir die beiden Atome als gleich an, so ist $m_1 = m_2 = m$, und auch der Index von $\mathfrak{A}_1$ fällt weg, da die beiden Bahnellipsen gleich werden; also

$$T = \frac{\pi}{\varepsilon}\sqrt{2m}\sqrt{\mathfrak{A}^3}.$$

Bilden wir nun die Mittelwerthe über alle Molecüle in einem endlichen Volumen, so kann nach denselben Ueberlegungen, wie sie auf p. 402 angestellt wurden, ohne Fehler in der Grössenordnung für die grosse Axe $\mathfrak{A}$ der Durchmesser eines Molecüls gesetzt werden $\approx 10^{-8}$ cm. Der kleinste Werth für T ergiebt sich bei Wasserstoff, wo $2m$, die Masse eines Molecüls, den kleinsten Werth hat. Die Dichtigkeit des Wasserstoffes zu $895 . 10^{-7}$ und die Zahl der Molecüle in 1 ccm zu 10^{20} angenommen, wird $2m \approx 89{,}5 . 10^{-26}$. Für Wasserstoff wird daher

$$T \approx 23 . 10^{-15} \text{ sec.}$$

Stillschweigende Voraussetzung bei der Berechnung der mittleren Umlaufszeit T ist, dass die Zusammenstösse der Molecüle untereinander nicht so häufig stattfinden, dass eine regelmässige Centralbewegung der Atome um einander gar nicht zu Stande kommt. Jene Voraussetzung ist aber, wie die kinetische Gastheorie zeigt, erfüllt. Die grösste Stosszahl gilt für Wasserstoff, nämlich $95 . 10^8$ in der Secunde[1]; mithin

1) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie. p. 142.

die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen $105 . 10^{-\cdot\cdot}$ sec. Also kommen bei Wasserstoff rund 4000 Umläufe der Atome um einander auf die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen.

„Wenn nun eine positive und eine negative Ladung mit den beiden Atomen eines Molecüls verbunden, sich um einander drehen, so ist ein solches System offenbar äquivalent einer electrischen Schwingung. Von dem rotirenden Atompaar werden daher auch, wie von einer Hertz'schen Schwingung, electrodynamische Wellen ausgestrahlt, und bei hinreichender Schnelligkeit müssten dieselben vom Auge als Licht wahrgenommen werden. Da nun aber die Gase bei 0° nicht leuchten, muss die Schwingungsdauer jener electrodynamischen Wellen grösser sein, als die der langsamsten Lichtwellen. Für die äussersten rothen Wellen ist die Schwingungsdauer rund

$$\tau = 25 . 10^{-16} \text{ sec.}$$

Die Schwingungsdauer der electrodynamischen Welle, welche das rotirende Molecül ausstrahlt, ist gleich der Umlaufszeit T; und, wie verlangt, ist der kleinste Werth für diese, wie er bei Wasserstoff sich ergiebt, grösser als τ.[1]) Der Werth für T bei Wasserstoff ist aber nur zehnmal grösser als τ, und vielleicht dürfen wir daraus vermuthen, dass unter Umständen doch die betrachtete electrodynamische Welle in den Bereich der Lichtwellen eingreift. Da nun T nur der Mittelwerth der verschiedenen bei verschiedenen Molecülen gleichzeitig vorhandenen Umlaufszeiten ist, so würde das Gas bei einer gegen die normale beschleunigten Umlaufszeit in der angegebenen Weise ein continuirliches Spectrum aussenden; vielleicht trägt die so erzeugte Strahlung mit bei zur Bildung des continuirlichen Hintergrundes im Spectrum der Gase, welchen auch Hr. H. Kayser der „ungeordneten", also der Wärmebewegung der Atome zuschreibt.[2]) Wie dem aber auch sei, es würde auch jede andere hinreichend schnelle periodische Bewegung der Valenzladungen zu Lichtstrahlung Anlass geben; sei es, dass die Atome sammt ihren Ladungen als Ganzes oscilliren, wie dies wohl bei festen Körpern und den ein Bandenspectrum liefernden Gasen der Fall sein dürfte; sei es,

1) Diese Strahlung würde also ultrarothen Wärmewellen entsprechen.
2) H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse. p. 98.

dass die Schwingungen innerhalb der einzelnen Atome vor sich gehen, wie bei den ein Linienspectrum liefernden Gasen."

Zu dieser Stelle aus meiner vorläufigen Mittheilung vom 26. Januar 1891 habe ich nachzutragen, dass die Ansicht, der continuirliche Hintergrund der Gasspectra rühre von den Rotationen der Molecüle her, zuerst von Hrn. Eilhard Wiedemann ausgesprochen ist[1]); in derselben Arbeit führt Hr. E. Wiedemann die continuirlichen Spectra bei glühenden festen Körpern oder Flüssigkeiten auf unfreie Schwingungen zurück; ferner wie schon früher Hr. v. Helmholtz[2]) die Bandenspectren auf freie Schwingungen der Atome im Molecularverband unter dem Einflusse der gegenseitigen Kräfte der Atome, die Linienspectren auf freie Schwingungen der Aetherhüllen isolirter Atome.

Bezüglich der Energie, welche die in dem Molecül oder im Atom oscillirenden Valenzladungen als Hertz'sche Schwingung ausstrahlen können, hat Hr. H. Ebert nachgewiesen[3]), dass dieselbe nicht im Widerspruch steht mit der von Hrn. Eilhard Wiedemann gefundenen Strahlungsenergie eines Natriumatoms.[4]) Auch Hr. G. J. Stoney schreibt das Leuchten den Bewegungen der Valenzladungen zu[5]) und discutirt die Strahlung, welche durch Oscillationen unter dem Einflusse elastischer Kräfte hervorgerufen wird.

VIII. Molecularer Magnetismus.

Wenn eine Valenzladung infolge der Wärmebewegung eine kreisförmige oder ähnlich gestaltete, eine Fläche umschliessende Bahn beschreibt, so wird sie nach aussen electromagnetische Wirkung ausüben. Bei einer Bewegung wie bei dem bisher betrachteten Umlauf zweier als Punkte gedachter Atome von gleicher Masse um einander, müssen sich aber schon die electromagnetischen Wirkungen der beiden Atome eines Molecüls aufheben. Zunächst ist dies nicht mehr der Fall, wenn die beiden Atome des Molecüls verschiedene Masse

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5**. p. 509. 1878; vgl. auch **10**. p. 252. 1880.
2) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. **160**. p. 182. 1877.
3) H. Ebert, Arch. de Genève (3) **25**. p. 489, 15. Mai 1891; Wied. Ann. **49**. p. 651. 1893.
4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 177. 1889.
5) G. J. Stoney, Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **4**. p. 563. 1891.

haben; dann wird die electromagnetische Wirkung der mit dem leichteren Atom verbundenen Ladung wegen der grösseren von der Bahn umschlossenen Fläche überwiegen. Denken wir uns aber weiterhin das Atom als räumlich ausgedehnt, so sind auch noch andere rotationelle Bewegungen der Valenzladungen mit oder im Atom denkbar, deren magnetische Gesammtwirkung für ein Molecül sich nicht aufhebt.[1]) Endlich können wir uns bei festen Körpern und Flüssigkeiten die Atome einzeln und ihre Bewegung voneinander unabhängig ausführend vorstellen, sodass wir uns als Grenzfall alle positiv geladenen Atome im einen Sinne, alle negativ geladenen Atome im entgegengesetzten Sinne rotirend, und alle Rotationsaxen parallel denken können, sodass sich in diesem Falle die magnetische Wirkung aller rotirenden Valenzladungen addiren würde. So kommt man dazu, die Zulässigkeit dieser Erklärung des molecularen Magnetismus dadurch zu prüfen, dass man eine annähernde Berechnung für den maximalen specifischen Magnetismus bei Sättigung ausführen kann.

Diese Vorstellungen knüpfen sich von selbst an die Beobachtung der mit oder im Atom bewegten Valenzladungen an. Nachdem ich dieselben bereits seit längerer Zeit wiederholt gesprächsweise geäussert und die im Folgenden mitgetheilte Rechnung durchgeführt hatte, fand ich kürzlich im XI. Abschnitt des 2. Bandes der mechanischen Wärmetheorie von Clausius[2]), dass schon Wilhelm Weber sich von den Ampère'schen Molecularströmen die Anschauung gebildet hatte, dass dieselben in kreisförmiger Bewegung eines positiven Electricitätstheilchens um einen negativ electrischen Kern bestehe[3]), ohne dass jedoch Weber diese Electricitätstheilchen mit den Ionenladungen identificirte.[4])

---

1) Schon bei einem aus zwei gleichen, räumlich ausgedehnten Atomen bestehenden Gasmolecül zwingt die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Masse für die beiden Arten der Electricität zu der Folgerung einer unsymmetrischen Lagerung der $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$, woraus dann bei Rotation eine magnetische Gesammtwirkung resultirt.

2) Clausius, Mechan. Wärmetheorie **2.** p. 341/342. 1879.

3) Wilh. Weber, Electrodynam. Maassbest. p. 41. Leipzig 1871.

4) Dass der moleculare Magnetismus überhaupt auf Rotation der Ionenladungen beruhen könne, haben auch A. P. Chattock, Phil. Mag. (5) **34.** p. 480. 1892 und H. Ebert, Wied. Ann. **48.** p. 19. 1893 vermuthet.

Eine in Kreisbahn sich bewegende Electricitätsmenge e kann bezüglich ihrer electromagnetischen Wirkung als Kreisstrom aufgefasst werden. Als Stromintensität i ist dann einzuführen der Quotient aus Electricitätsmenge, welche in einer Zeit T einen Punkt der Kreisperipherie passirt, dividirt durch T. In der dualistischen Theorie passiren beim Strom gleiche positive und negative Mengen in entgegengesetzter Richtung den Querschnitt. Bewegte Electricität von *einer* Art allein repräsentirt in der electrodynamischen Wirkung also nur die halbe Stromintensität.

Bewegt sich demnach eine Electricitätsmenge e auf der Peripherie eines Kreises mit einer Umlaufszeit T, so ist sie electromagnetisch äquivalent der Stromintensität $i = (e/2T)$.

Eine Valenzladung electrostatisch gemessen ist annähernd $\varepsilon \approx 129 . 10^{-12}$; also electromagnetisch gemessen $\approx 43 . 10^{-22}$. Eisen gilt als vierwerthig; die vier Valenzstellen eines Eisenatoms als von gleicher Ladung vorausgesetzt würde also das obige $e \approx 172 . 10^{-22}$ electromagnetischen C. G. S.-Einheiten sein, wenn man sich alle vier Ladungen in beliebiger Weise auf der Peripherie desselben Kreises, denselben in gleichem Sinne durchlaufend, denkt.

Ein Kreisstrom von der Intensität i, welcher eine Fläche q umströmt, ist äquivalent einem Magneten vom Momente

$$\mathfrak{M} = iq .$$

Nehmen wir den Kreisstrom von molecularen Dimensionen, so können wir setzen $q \approx \delta^2$, wo δ die Kante des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels ist. Hierfür erhalten wir folgenden angenäherten Werth.

Ein Molecül H_2 hat eine Masse von etwa $9 . 10^{-25}$ g (vgl. p. 408). Ein Eisenatom Fe = 56 H = 28 H_2, also $25 . 10^{-24}$ g. Das specifische Volumen des Eisens ist 1 ccm: 7,7 g. Daraus folgt das Volumen des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels $33 . 10^{-25}$ ccm, und die Kante desselben $\delta \approx 1{,}5 . 10^{-8}$ cm. Mithin $q \approx \delta^2 \approx 2{,}3 . 10^{-16}$ cm^2.

Für das magnetische Moment eines Eisenatoms finden wir also die Annäherung:

$$\mathfrak{M} \approx 2{,}3 . 10^{-16} . i \approx 2{,}3 . 10^{-16} . \frac{e}{2T}$$

und indem wir für e den obigen Werth einführen

$$\mathfrak{M} \approx \frac{2 \cdot 10^{-36}}{T}.$$

Will man zu endlichen Massen übergehen, so kann man annehmen, dass bei Sättigung alle positiven Valenzladungen um parallele Axen in demselben Sinne, alle negativen im entgegengesetzten Sinne rotiren. Dann muss das maximale magnetische Moment von 1 g Eisen, also der specifische Magnetismus bei Sättigung, gleich werden

$$M = \mathfrak{N} \cdot \mathfrak{M},$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Atome in 1 g Eisen ist.

Aus $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$ folgt $\mathfrak{N} \approx 4{,}10^{22}$. Mithin wird

$$M \approx \frac{8 \cdot 10^{-14}}{T}$$

Zu einer Schätzung der Grössenordnung der Umlaufszeit T können wir auf zwei Wegen gelangen. Erstens ist, wie im vorigen Abschnitt, daran zu erinnern, dass die rotirenden Valenzladungen electrodynamische Wellen aussenden müssen. Wenn dieselben nicht als Licht empfunden werden sollen, so muss ihre Periode länger als die der längsten rothen Wellen sein; wir erhalten also

$$T > 3 \cdot 10^{-15} \text{ sec.}$$

Zweitens soll als Grenzfall angenommen werden, die ponderable Masse des Eisenatoms sei mit der electrischen Ladung desselben in einem Punkte vereinigt. Nach der kinetischen Theorie der Materie ist die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bei gegebener Temperatur für alle Substanzen dieselbe. Gehen wir aus von einem einatomigen Gase (etwa Hg), so ist die gesammte lebendige Kraft in 1 ccm bei 0^0 und Atmosphärendruck

$$A = \tfrac{3}{2} p = \tfrac{3}{2} \cdot 1{,}01 \cdot 10^6 \text{ C. G. S.}$$

Division durch 10^{20} ergiebt also für ein Atom beliebiger Substanz und Aggregatzustandes L die gesammte lebendige Kraft $\approx 1{,}52 \cdot 10^{-14}$. Nenne die Masse eines Eisenatoms m, die constante Geschwindigkeit, mit welcher es die kreisförmige Bahn vom Durchmesser d durchläuft, u, so wird

$$L = \frac{m}{2} u^2; \quad T = \frac{d\pi}{u} = d\pi \sqrt{\frac{m}{2L}}.$$

Sei $d \approx 10^{-8}$cm; $m \approx 25 . 10^{-24}$; $L \approx 1{,}52 . 10^{-14}$, so folgt

$$T \approx 1{,}3 . 10^{-12} \text{ sec}$$

Nun bewegt sich aber gewiss nicht die ganze ponderable Masse des Atoms auf der Oberfläche des ihm zukommenden Raumes, sondern befindet sich grösstentheils mehr central; damit derselbe Werth der lebendigen Kraft erreicht wird, muss also die Umdrehungsgeschwindigkeit grösser sein, und es sollte sein

$$T < 10^{-12} \text{ sec}..$$

Schätzen wir nach diesen beiden Grenzwerten etwa

$$T \approx 10^{-14} \text{ sec}.$$

Hr. H. E. J. G. du Bois hat mir mitgetheilt, dass er in einer noch nicht publicirten Berechnung auf Grund der von Maxwell (Treatise Cap. 21) umgearbeiteten Lord Kelvin'schen Wirbeltheorie versucht habe, aus der magneto-optischen Drehung in ferromagnetischen Metallen (Kundt'sches Phänomen) einen Anhaltspunkt zu gewinnen für die Periode jener Wirbel. Nach den für gesättigtes Eisen vorliegenden Daten gelange er zu dem Schlusse, dass die Wirbel eine Frequenz von 10 Billionen pro Secunde haben, also etwa der fünfzigste Theil derjenigen des Natronlichtes. Die Rechnung führe zu einer Schlussformel für die Periode, welche (in der oben benutzten Bezeichnungsweise) folgendermaassen lautet:

$$T = 2{,}5 . 10^{-11} . \frac{1}{M} .$$

Einmal stimmt der Bau dieser Gleichung mit der unserigen überein; setzen wir zweitens den Werth für Eisen $M = 220$ (vgl. unten) ein, so wird bei voller Sättigung ungefähr

$$T = 10^{-13} \text{ sec}.$$

Dieser Werth liegt innerhalb der sehr weiten Grenzen der Unsicherheit unseres oben gewählten Werthes. [1])

1) Wenn wir wieder daran denken, dass die periodische Bewegung der Valenzladungen zu electrodynamischer Strahlung Anlass gibt, wie eine Hertz'sche Schwingung, so steht die Grössenordnung der Umlaufszeit ebenfalls in Einklang mit dem von Hrn. Willy Wien abgeleiteten Resultate, dass die Periode der in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommenden Schwingungen klein sein muss gegen diejenigen, welche von Drahtnetzen vollständig zurückgeworfen werden (Wied. Ann. **49**. p. 633. 1893).

Führen wir in die Gleichung

$$M \approx \frac{8.10^{-14}}{T}$$

den Werth $T \approx 10^{-14}$ ein, so wird

$$M \approx 8 \text{ C.G.S.-Einheiten.}$$

Der experimentell gefundene specifische Magnetismus bei Sättigung beträgt [1])

bei Eisen 220 C.G.S.
bei Kobalt 150 „
bei Nickel 60 „

In Anbetracht der überaus grossen Unsicherheit der Berechnung von M muss man den berechneten und die direct bestimmten Werthe als innerhalb der Grössenordnung übereinstimmend bezeichnen. Der Versuch, den vor der Richtung der Elementarmagnete präexistirenden molecularen Magnetismus auf Rotation der Valenzladungen zurückzuführen, scheint demnach zulässig zu sein.

Weitere Controlberechnungen der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie hat inzwischen Hr. A. P. Chattock ausgeführt.[2]) In seiner ersten Mittheilung berechnet er aus den Erscheinungen beim Ausströmen der Electricität aus Spitzen das Elementarquantum für die Atome des Gases. In der zweiten nimmt er an, dass die auch von älteren Theorien der Dielectrica vorausgesetzten, in dasselbe eingebetteten Electricitätstheilchen eben die Valenzladungen sind. Diese „electrolytische Theorie der Dielectrica" wendet Hr. Chattock an auf die Messungen der Piëzo-Electricität der Hrn. J. und P. Curie und Mallock, der Pyro-Electricität von Hrn. Riecke, der Cohäsion, der Dielectricitätsconstante, der Electro-Striction, und findet stets Werthe für das Elementarquantum, die dem electrolytischen nahe stehen. Auch Hr. J. J. Thomson hat in mehreren neueren Arbeiten (vgl. Citat p. 5) aus der Quantität der Ionenladungen mit Erfolg Schlüsse gezogen zur Erklärung verschiedener Phänomene, insbesondere auch des

1) H. E. J. G. du Bois, Phil. Mag. (5) **29.** p. 293. 1890.

2) A. P. Chattock, Phil. Mag. (5) **32.** p. 285. 1891; **34.** p. 461 1892; **35.** p. 76. 1893.

von Robert v. Helmholtz gefundenen und von ihm und anderen untersuchten Dampfstrahlphänomens.

Zum Schlusse möchte ich mich nochmals im Voraus gegen die Auffassung verwahren, als ob ich mich der Täuschung hingäbe, irgend eine der entwickelten Berechnungen könne als *positiv* für die electrochemische Theorie beweisend angesehen werden. Schon auf p. 405 habe ich darauf hingewiesen, dass neben den electrischen Kräften der Valenzladungen noch andere von derselben Grössenordnung existiren können, ohne dass unsere Gleichungen bei ihrer grossen Unsicherheit einen Widerspruch erkennen lassen würden. Wohl aber darf man behaupten, dass man bei Annahme der Helmholtz'schen Theorie eine Reihe von Erscheinungen unter gemeinsamem Gesichtspunkt auffassen kann, und bei der berechnenden Verfolgung, soweit dieselbe möglich ist, nicht in Widerspruch tritt mit der Erfahrung.

Nachtrag. Sehr einfach würde sich in der Sprache der entwickelten Vorstellungen die Hypothese der astatischen Doppelmolecularmagnete von Stefan (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 69. Nr. 2, p. 34/35, 1874) und Werner von Siemens (Sitzungsber. d. Berliner Akad. 23. Juni 1881 und 31. Juli 1884) gestalten. Nimmt man an, dass im nicht-magnetisirten Eisen je eine positive und negative Ladung zu einem Paar verbunden gemeinsam rotiren, so ist dies ein astatischer Doppelmolecularmagnet.

10. *Ueber die Bewegungsformen, welche den electromagnetischen Erscheinungen zu Grunde gelegt werden können; von Hermann Ebert.*

Der Versuch die magnetischen und electrischen Erscheinungen ohne die Annahme von electrischen Fluidis, die eine Fernewirkung ausüben, auf Bewegungserscheinungen zurückzuführen, hat immer — in den verschiedenen Fällen mehr oder weniger direct — erkennen lassen, dass es die „cyklischen Bewegungen", d. h. ganz allgemein gesprochen die Bewegungssysteme, in denen in sich zurücklaufende Bewegungen vorkommen, sind, welche bei jenen Erscheinungen eine hervorragende Rolle spielen.

In einer früheren Arbeit habe ich zu zeigen versucht, dass man von der Annahme aus, dass den *magnetischen Erscheinungen* solche Bewegungsformen zu Grunde liegen, alle Grundgleichungen der Electrodynamik sowohl für ruhende, wie für bewegte Medien in einfacher Weise ableiten kann.[1]) Im Folgenden möchte ich die daselbst gemachte Annahme, dass auch das Phänomen des galvanischen Stromes auf Bewegungen vom Typus der (mono-)cyklischen Bewegungen beruht, noch in einer anderen Weise stützen und einige sich daraus ergebende Folgerungen etwas weiter ausführen, als es a. a. O. geschehen konnte.

1. *Das electrodynamische Inductionsgesetz ist charakteristisch für cyklische Bewegungssysteme.* Es lässt sich zeigen, dass ein dem Inductionsgesetz entsprechendes Gesetz für alle Bewegungssysteme mit einer (Monocykeln) oder mehreren (Polycykeln) in sich zurücklaufenden Bewegungen gilt. (Beispiele polycyklischer Bewegungen bieten mehrere, irgend wie untereinander gekoppelter Kreiselbewegungen; verschiedene, verschieden warme, einander berührende Körper, das Feld mehrerer Stromkreise). Das genannte Gesetz lässt sich in seiner allgemeinsten Form

1) H. Ebert, Wied. Ann. **51.** p. 268. 1894.

so aussprechen: *Wenn Steigerung der Aenderungsgeschwindigkeit q_r eines allgemeinen Parameters p_r ($q_r = dp_r/dt$) des Bewegungsproblems eine Kraft P_i, welche den Parameter p_i zu vergrössern strebt, wachsen macht, so vermindert eine entsprechende Steigerung von q_i die an p_r angreifende Kraft P_r;* d. h.

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_r} = -\frac{\partial P_r}{\partial q_i}.$$

Die Beziehungen der electrodynamischen Wirkungen zu den Inductionserscheinungen sind von dieser Form. Denn verstehen wir unter q_r die Aenderungsgeschwindigkeit eines Parameters p_r, welcher die Lage oder Gestalt irgend eines Stromkreises in einem magnetischen Felde bestimmt, unter P_r also eine „ponderomotorische" Kraft, unter q_i eine der Strombewegung entsprechende Grösse, unter P_i also eine „electromotorische" Kraft, so sagt der Satz aus: Wenn eine gewisse Aenderung der Strombewegung (q_i) eine bestimmte Lagen- oder Gestaltsänderung des stromführenden Körpers anstrebt (P_r), so wird in dem Leiter die der genannten Strombewegung (q_i) entgegengesetzt wirkende electromotorische Kraft $-P_i$ inducirt, wenn die angestrebte Aenderung (durch eine äussere Kraft) wirklich ausgeführt wird. (Regel von Lenz.)

Diese Gegensätzlichkeit in den Wirkungen findet bei dem Strome im electromagnetischen Felde ihren anschaulichsten Ausdruck in dem Gegensatze der sogenannten linken und rechten Handregel. Hält man den Zeigefinger in die Richtung der Magnetkraftlinien (welche immer vom Südpole ausgehen und in den Nordpol des Feldmagneten einlaufen), den Mittelfinger in die Richtung des electrischen Stromes, den Daumen in die Bewegungsrichtung des Leiters im Felde, so gibt die Beziehung der drei Finger an der *linken* Hand die Richtung des Bewegungsantriebes, den ein stromführender Leiter im Felde erfährt, die *rechte* Hand dagegen gibt die Richtung der inducirten Strömung bei einer mit dem Leiter vorgenommenen Bewegung.

H. v. Helmholtz hat die allgemeine Bedingung dafür angegeben, dass dieses Gesetz für ein Bewegungssystem gilt und führt als weitere Beispiele einer ähnlichen Gegensätzlichkeit in den Kräften aus der Mechanik das Beispiel des Kreisels in Cardani'scher Aufhängung an, aus der Thermodynamik

die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur (wenn Steigerung der Temperatur den Druck eines Körpersystems steigert, steigert Compression desselben die Temperatur) ferner den Peltiereffect und die thermischen Beziehungen in den Ketten.[1]) Wir wollen zeigen, dass dieser Satz für alle Systeme mit in sich zurücklaufenden Bewegungen gilt, dass also die von v. Helmholtz a. a. O. aufgestellte Giltigkeitsbedingung für sie immer erfüllt ist; man findet, dass es in der Natur der „cyklischen Systeme" begründet liegt, dass jener Satz besteht.

Dass die electromagnetischen, electrodynamischen und Inductions-Erscheinungen ein Satz beherrscht, der für cyklische Bewegungssysteme geradezu charakteristisch ist, scheint mir ein Hauptargument für die Ansicht zu sein, dass jenen Erscheinungen solche in sich zurücklaufende Bewegungen auch wirklich zu Grunde liegen. Bekanntlich hat Maxwell versucht, die für solche Systeme geltenden Eigenschaften der bestimmenden Parameter für die Strombewegung experimentell nachzuweisen. (Treatise II. § 574 und 575.) Mit Recht hat man aber betont, dass die experimentellen Anordnungen nicht den Grad von Genauigkeit besitzen, um über jene Fragen auf diesem Wege mit Sicherheit zu entscheiden.[2])

Dagegen gibt das viel sicherer festzustellende und längst erwiesene genaue Zutreffen der Inductionsgesetze mit Rücksicht auf den genannten Satz in viel bestimmterer Weise Aufschluss über die zu Grunde liegenden Bewegungen, ganz ähnlich wie die Entfernungspotenz des Coulomb'schen Gesetzes viel einwurfsfreier mittelst des Satzes erschlossen wurde, dass sich ruhende „freie Electricität" nur an der Oberfläche der Leiter befindet, ein Satz, der für die zweite negative Potenz charakteristisch ist. Mit Rücksicht auf diese mehr indirecte Bedeutung scheint mir der folgende Nachweis von Wichtigkeit zu sein.

Beweis des obigen Satzes für polycyklische Bewegungssysteme: Ist der Zustand eines beliebigen Systems zur Zeit t durch die Parameter p und die Geschwindigkeiten $q = dp/dt$ bestimmt, sind P die Kräfte (positiv, wenn sie ihre Coordinate zu ver-

1) H. v. Helmholz, Crelle's Journal. **100.** p. 163. 1886.

2) G. Wiedemann, Electricitätslehre 3. Aufl. **4,** B. p. 1164. § 1586. 1885.

grössern streben), und ist H das kinetische Potential (gleich potentielle Φ minus kinetische Energie L), so ist

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_r} = \frac{\partial(-P_r)}{\partial q_i}, \tag{1}$$

wenn

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i . \partial q_r}\right] \tag{2}$$

verschwindet, wie man sieht, wenn man die Gleichung (1) aus den Lagrange'schen Bewegungsgleichungen in zweiter Form bildet.[1]) Wir wollen den Ausdruck (2), dessen Werth über das Bestehen oder Nichtbestehen der Gleichung (1) entscheidet, die „Charakteristik" nennen und die $\partial^2 H/\partial q_i . \partial q_r$ kurz durch A_{ir} bezeichnen. Da die Momente $s_i = \partial L/\partial q_i = -\partial H/\partial q_i$ sind, so ist $A_{ir} = -\partial s_i/\partial q_r$; die A_{ir} sind also die negativ genommenen Coefficienten in dem Ausdrucke der kinetischen Energie L, welche im allgemeinen eine homogene Function II. Grades in den q ist.[2])

---

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Crelle's Journal. **100.** p. 163. 1886. — Bei der Ableitung ist wohl p. 162 Z. 3 v. u. statt (7) die auf der vorhergehenden Seite stehende Formel Z. 8 v. u. heranzuziehen, die demnach mit der Nummer (9) zu versehen wäre (vgl. auch p. 165, wo bei Ableitung der Gleichungen (9h) auf dieselbe Gleichung Bezug genommen wird). In dieser Formel dürften ferner wohl die beiden nach a zu erstreckenden Summen zu streichen sein.

2) *Anmerkung.* Nach einem bekannten Satze der Invariantentheorie giebt es bei allen Bewegungsproblemen drei, und zwar *nur drei* Invarianten. Die eine ist die *Energie*, die zweite das *Ergal* der Kräfte; die dritte, die leider noch eines besonderen Namens trotz ihrer grossen Bedeutung bei allen Bewegungsproblemen entbehrt, ist die Functionaldeterminante der Bewegungsmomente nach den Geschwindigkeiten

$$J = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 \cdots \\ q_1 & q_2 \cdots \end{pmatrix}.$$

[Vielleicht wäre die Bezeichnung: „das *Momental*" nicht unzweckmässig]. Dass man wirklich eine Invariante hat, ist für den einfachen Fall der Coordinatentransformation leicht zu zeigen. Denn transformirt man mittelst der Gleichungen $p_i = f_i(a_1, a_2, a_3, \ldots)$ die allgemeinen Coordinaten p in die Coordinaten a, so dass

$$q_i = \partial f_r / \partial a_1 . b_1 + \partial f_i / \partial a_2 . b_2 + \ldots, \text{ wo } b_k = d a_k / d t$$

die neuen Geschwindigkeiten sind, so ist

$$\begin{pmatrix} q_1 & q_2 \cdots \\ b_1 & b_2 \ldots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 \cdots \\ a_1 & a_2 \ldots \end{pmatrix} = D,$$

Im allgemeinen ist daher:

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \cdot \partial q_r} = A_{ir}(p_1, p_2, \ldots p_h, \ldots p_i, \ldots p_r, \ldots),$$

d. h. nur Function der Parameter selbst.

In besonderen Fällen kann jedoch L auch erste oder höhere Potenzen als die zweiten in den q enthalten, u. a. dann, wenn das Vorhandensein sogenannter „verborgener Bewegungen" eine Elimination gewisser Parameter gestattet.[1]) H. v. Helmholtz hat gezeigt, dass dann noch immer eine Function H' existirt, aus der die Kräfte ganz in derselben, durch das Princip der kleinsten Wirkung näher bestimmten Weise hergeleitet werden können, wie hier aus dem H, aber in diesem Falle können die A noch die q enthalten. Wir haben also zwei Fälle zu unterscheiden: Fälle, wo keine Parameter eliminirt sind („vollständige Systeme"); und Fälle, wo gewisse Parameter eliminirt sind („unvollständige Systeme").

Welche Werthe haben die A_{ir} in beiden Fällen für polycyklische Bewegungssysteme?

Ein polycyklisches Bewegungssystem ist nach v. Helmholtz dadurch ausgezeichnet, dass sich die die Bewegung bestimmenden Parameter in zwei Klassen trennen lassen: In schnell und in langsam veränderliche. Die schnell veränderlichen stellen die in sich zurücklaufenden Bewegungen dar; dann entscheidet das Verhältniss der Aenderungsgeschwindigkeit dieser Parameter zu der der anderen, ob diese als langsam oder ebenfalls als schnell veränderlich anzusehen sind. So sind neben der in sich zurücklaufenden Bewegung der Axendrehung der Erde als cyklischen Variablen die die Nutations- und Präcessionsschwankungen der Erdaxe bestimmenden Para-

---

wo D der Transformationsmodul ist. Es ist aber nach dem Multiplicationstheorem der Functionaldeterminanten

$$\begin{pmatrix} s_1 s_2 \cdots \\ b_1 b_2 \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_1 s_2 \cdots \\ q_1 q_2 \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 q_2 \cdots \\ b_1 b_2 \cdots \end{pmatrix} = \Delta \cdot D,$$

also Δ eine Invariante.

Die mit $(-1)^x$ [x = Anzahl der Parameter] multiplicirte Determinante unserer A_{ir} ändert sich daher bei linearen Transformationen der Geschwindigkeiten nur um Factoren, welche den Transformationsmoduln gleich sind.

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 147.

meter als langsam veränderlich anzusehen; neben den sich immer wieder in gleicher Weise reproducirenden Bewegungen der Molecüle eines Gases ist hingegen die Erdrotation ebenso wie die Bewegung eines comprimirenden Stempels als langsam zu betrachten. Beim galvanischen Strom bestimmen die „langsam veränderlichen Parameter" z. B. die Gestalt und Lage der Leitungsbahnen, die cyklischen Variablen charakterisiren die rasch, etwa wirbelartig in sich zurücklaufenden Bewegungen, welche wir in dem Kraftlinienfelde des Stromes vermuthen.

Aus dieser Definition ergeben sich unmittelbar weitere Eigenschaften dieser Variablen und ihrer Ableitungen.

α) Die *langsam veränderlichen Parameter:*

$$p_a^{(1)}, \quad p_a^{(2)}, \ldots . p_a^{(m)}, \ldots p_a^{(n)} \ldots .$$

Da sie Bestimmungsstücke des Systems charakterisiren, welche sich langsam ändern, so sind ihre Ableitungen nach der Zeit, die q_a, klein und die $q_a' = dq_a/dt$ erst recht klein.

β) Die *rasch veränderlichen, cyklischen Parameter:*

$$p_b^{(1)}, \quad p_b^{(2)}, \ldots . p_b^{(m)}, \ldots . p_b^{(n)}, \ldots .$$

Da sie die in sich zurücklaufenden Bewegungen darstellen, so ist ihre Haupteigenschaft die, dass sie nur in ihren zeitlichen Ableitungen q_b eintreten, nicht aber selbst eine Rolle in den die Bewegung charakterisirenden Grössen (z. B. den Ausdrücken für die Energieen) spielen. Folgt z. B. wie bei einem sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit um seine Axe drehenden homogenen Rotationskörper, oder bei einer in einem in sich zurücklaufenden Canale gleichförmig bewegten Flüssigkeit auf jedes Theilchen, welches seinen Platz verlässt, unmittelbar ein anderes, ihm gleiches und gleichbewegtes, so muss für die Gesammtheit der Bewegungen der individuelle Werth des die Lage eines speciellen Theilchens bestimmenden Parameters p_b bedeutungslos sein. Bei (echten) Cykelbewegungen treten also die p_b gar nicht auf, sondern nur ihre Ableitungen q_b nach der Zeit. Entfernt sich im Laufe der Zeit der Zustand des Systems nur sehr wenig von einem gewissen mitteren Bewegungszustande, so sind ausserdem alle $q_b' = dq_b/dt$ klein (daher „*Statik*" mono- bez. polycyklischer Systeme).

Bei polycyklischen Systemen sind die Erscheinungen also wesentlich durch die p_a und die q_b bestimmt, die p_b treten nicht auf.[1])

Berücksichtigt man dies, sowie die Grössenordnung der einzelnen Variabeln für den Fall des Polycykels, so ergiebt sich Folgendes:

A. *Vollständige Systeme; H* enthält die q nur im II. Grade, die A_{ir} sind nur Functionen der p_a.

Bilden wir also die „Charakteristik" (2) p. 420, so erhalten wir hier:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \cdot \partial q_r}\right] = \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial p_a^{(m)}} \cdot q_a^{(m)};$$

alle q_a sind aber klein. Da die $\partial A/\partial p$ endliche Grössen sind, so können wir die rechte Seite gleich Null setzen, wenn wir die unendlich kleinen Grössen erster Ordnung vernachlässigen, die Giltigkeit des Satzen (1) ist also für diesen Fall bewiesen. —

B. *Unvollständige Systeme; H* enthält die q noch in höheren als den zweiten Potenzen, die A_{ir} enthalten auser den p_a noch einige von den q (q_a oder q_b, oder beide Klassen). Hier ist die Charakteristik

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \cdot \partial q_r}\right] = \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial p_a^{(m)}} \cdot q_a^{(m)} + \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial q_a^{(m)}} \cdot q_a^{\prime(m)} + \sum_{(n)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial q_b^{(n)}} \cdot q_b^{\prime(n)} \cdot$$

Nach p. 422 ist hier jedes Glied in eine Grösse multiplicirt, welche bei polycyklischen Systemen als unendlich klein von der ersten Ordnung zu betrachten ist; die Charakteristik ist also nicht merklich von Null verschieden und der Satz (1) auch für diesen Fall bewiesen. —

Wir können also für alle polycyklischen Systeme ganz allgemein schreiben:

$$(6) \quad \frac{\partial P_a^{(m)}}{\partial q_a^{(n)}} = \frac{\partial\left(-P_a^{(n)}\right)}{\partial q_a^{(m)}}, \quad \frac{\partial P_b^{(m)}}{\partial q_b^{(n)}} = \frac{\partial\left(-P_b^{(n)}\right)}{\partial q_b^{(m)}}, \quad \frac{\partial P_a}{\partial q_b} = \frac{\partial\left(-P_b\right)}{\partial q_a}$$

1) Vgl. hierüber auch: L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie. **1.** p. 16. Leipzig. 1891.

d. h. die Relation (1) gilt sowohl für die an langsam veränderlichen Parametern, wie für die an cyklisch sich ändernden Parametern angreifenden Kräfte, wie endlich für die Beziehungen der Kräfte beider Arten untereinander.

Ist nur eine cyklische Bewegung vorhanden (Kreisel, einfacher Strom, Wärmebewegungen in einem gleichtemperirten Körper), so gelten die ersten und die dritten Relationen; das Inductionsgesetz ist ein specieller Fall der dritten der Gleichungen (6).

2. *Beziehungen der magnetischen und electrischen Kräfte zu den elementaren Bewegungen und Deformationen eines continuirlichen Mediums.* In der früheren Arbeit wurde gezeigt, dass, wenn wir für die magnetischen Erscheinungen die cyklische Natur der zu Grunde liegenden Vorgänge annehmen, die Ausdrücke für die electrischen Kräfte durch die Erfahrungsthatsachen, die in den Hertz'schen Gleichungssystemen ihren concisesten Ausdruck finden, eindeutig bestimmt sind (p. 275). Wir bedurften also nur *einer* Hypothese. Die electrischen Kräfte stellten sich dann dar als bedingt durch räumliche Verschiedenheiten der an den einzelnen Raumpunkten eingetretenen Verdrehungen. In dieser Form könnten die Ausdrücke für diese Kräfte zunächst einen etwas fremdartigen Eindruck machen. Man hat es vielfach vortheilhaft gefunden, sich die Vorgänge in dem electromagnetischen Felde unter dem Bilde eines in gewisser Weise deformirten *continuirlichen Mediums* zu denken, dem man bald diese bald jene *elastischen* Eigenschaften zuschrieb. Es lässt sich zeigen, dass auch mit diesen Anschauungen der von mir gemachte Deutungsversuch der electrischen Kräfte leicht in Einklang zu bringen ist, da er nur die naturgemässe Weiterführung der in der Theorie der continuirlichen Medien eingeführten Begriffsbildungen erfordert. Denn in derselben Weise wie wir von den einfachen Deformationen zu den Verdrehungen gelangen, gelangen wir von diesen zu dem, was wir electrischen Kräften gleich gesetzt haben; dieselben sind in der Sprache der genannten Theorie also nur Deformationen einer höheren Ordnung und ihrer anschaulichen, elastischen Deutung steht keine Schwierigkeit entgegen.

Sind nämlich

(1a) $\qquad m, \quad n, \quad o$

die Componenten einer linearen, unendlich kleinen Verrückung, also

$$(1\,b) \qquad u = \frac{dm}{dt}, \quad v = \frac{dn}{dt}, \quad w = \frac{do}{dt}$$

die Componenten der Verrückungsgeschwindigkeit, so erhalten wir aus diesen in bekannter Weise durch eine Operation, die wir (l. c. p. 276) im Anschluss an Ol. Heaviside die „curl"-Bildung genannt hatten, die Componeten der Verdrehungen

$$(2\,a) \qquad \xi = \frac{\partial o}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial m}{\partial z} - \frac{\partial o}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{\partial m}{\partial y},$$

und die der Drehungsgeschwindigkeiten:

$$(2\,b) \qquad \xi' = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta' = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta' = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Wendet man auf diese letzteren die curl-Operation nochmals an, so erhält man:

$$(3\,a) \qquad \mathfrak{x} = \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial z} = \nabla^2 m + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} + \frac{\partial o}{\partial z}\right) \text{ etc.}$$

$$(3\,b) \qquad \mathfrak{x}' = \nabla^2 u + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) \text{ etc.}$$

wo ∇^2 der Operator $-(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ ist. Die $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ sind also Deformationen einer höheren Ordnung als die einfachen Verdrehungen an einer Stelle.

In der angeführten Arbeit wurde gezeigt, dass man allen Beobachtungsthatsachen Rechnung trägt, wenn man setzt: die magnetischen Kräfte proportional den ξ, η', ζ', also dem curl der einfachen Verrückungsgeschwindingkeiten (1 b), die electrischen Kräfte proportional den $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$, also dem curl curl der Verückungen (1 a) selbst.[1]) Dies dürfte der einfachste Ausdruck für die den magnetischen und electrischen Erscheinungen zu Grunde liegenden Vorgänge in der Sprache der Theorie der continuirlichen Medien sein.

Legen wir, wie es hier geschehen ist, rechtwinkelige Coordinaten zu Grunde, so hat die Functionaldeterminate

$$D = \begin{pmatrix} x & y & z \\ a & b & c \end{pmatrix}$$

1) Daselbst hat in der Formel (4) p. 276 vor der eckigen Klammer nur der Factor l, nicht l^2 zu stehen; ebenso ist in den entsprechenden Ausdrücken p. 279 l^2 durch l zu ersetzen; p. 278, 3. Formel von oben fehlt der Factor ε.

(l. c. p. 286) den Werth 1. Für diesen speciellen Werth gehen die allgemeinen Gleichungen (19) und (20) p. 290 des electromagnetischen Feldes in die Hertz'schen, für rechtwinkelige Coordinaten geltenden Gleichungen über. Diese sind also charakterisirt durch den Werth $D = 1$. In der Theorie der continuirlichen Medien bedeutet aber die Gleichung $D =$ constans: Incompressibilität[1]); denkt man sich die electrischen Erscheinungen durch Vorgänge in einem continuirlichen Medien hervorgerufen, so muss dasselbe demnach als „incompressibel" betrachtet werden oder, wenn wir uns der Bezeichnungsweise von Maxwell bedienen, es muss für dieses die „Divergenz" $\partial m/\partial x + \partial n/\partial y + \partial o/\partial z$ verschwinden, es ist also

$$(4)\quad \varepsilon X = l\xi = l.\nabla^2 m,\quad \varepsilon Y = l\eta = l.\nabla^2 n,\quad \varepsilon Z = l\zeta = l.\nabla_o^{2}.^{2})$$

Man sieht, dass auch in diesem Falle Relationen bestehen, welche in den Fernewirkungstheorien dem Poisson'schen Theorem entsprechen: Die Verrückungen sind die Vectorpotentiale der electrischen Kräfte (bis auf constante Factoren). Der principielle Unterschied liegt aber darin, dass statt der Massen hypothetischer Fluida Elemente eintreten, welche *Bewegungs*erscheinungen charakterisiren.

3. *Beziehungen der cyklischen Theorie der electromagnetischen Erscheinungen zur Wirbeltheorie.* Weder in der vorigen Arbeit noch im Bisherigen haben wir nöthig gehabt, eine bestimmtere Vorstellung über die Natur der in sich zurücklaufenden Bewegungen einzuführen, welche wir den electromagnetischen Erscheinungen zu Grunde legen. In der That können alle Gleichungen lediglich aus den allgemeinsten cyklischen Bewegungsgleichungen selbst ohne speciellere Annahmen erhalten werden. Doch haben wir schon gelegentlich, namentlich bei der Erwähnung der Poynting'schen Theorie der Wanderung der

1) H. Hankel, Zur allgemeinen Theorie der Bewegungen der Flüssigkeiten. Göttingen, 1861; Kirchhoff, Vorlesungen **1.** p. 163. 1883.

2) Schreibt man die Ausdrücke für die electrischen Polarisationen εX etc. in dieser Form, so tritt die Aehnlichkeit derselben mit den von R. T. Glazebrook in einer Arbeit über die Moleculartheorie der electromagnetischen Wirkung (Phil. Mag. (5). **11.** p. 397. 1881) gegebenen Ausdrücken $f = 1/8\pi\, p^2 m$ etc. hervor (vgl. auch J. H. Poynting, Phil. Trans. **175.** P. II. p. 361. 1884); die genannte Arbeit war mir bei Abfassung der meinigen noch unbekannt geblieben.

electromagnetischen Energie, auf den nahen Zusammenhang mit der Wirbeltheorie hingewiesen. Eine von Wirbelfäden erfüllte Flüssigkeit ist ein Beispiel eines polycyklischen, wenn sich alle Wirbelgeschwindigkeiten rational durch eine Variabele q ausdrücken lassen, eines monocyklischen Bewegungssystemes. Die Betrachtungen gewinnen eine grosse Anschaulichkeit, wenn wir die Flüssigkeitswirbel zur Erläuterung heranziehen.

Zunächst zeigt das Beispiel der Hydrodynamik, dass cyklisch in sich zurücklaufende Bewegungen nebeneinander in einem Medium existiren können, ohne sich gegenseitig zu stören, und ohne dass wir nöthig hätten vermittelnde Zwischenmechanismen zwischen sie einzuschalten, wie es Maxwell in seiner ersten Arbeit noch thun zu müssen glaubte. Hier unterscheiden wir Wirbelflächen, welche gebildet werden von continuirlich nebeneinander liegenden Wirbellinien, und Wirbelfäden, deren Raum vollkommen von Wirbellinien erfüllt ist, wie der Raum eines magnetischen Feldes von magnetischen Kraftlinien. Einem Wirbelcylinder, d. h. einem von Wirbellinien umhüllten von Wirbeln erfüllten cylinderischen Raume entspricht hier die Kraftröhre. Dem Momente des Wirbelcylinders (mittlere Wirbelgeschwindigkeit q mal Querschnitt Q) entspricht dem Kraftflusse $\mathfrak{M}Q$, da wir die Kraft $\mathfrak{M}$ der Geschwindigkeit q proportional zu setzen haben (vgl. l. c. p. 273). Findet keine Umwandelung der Feldenergie in Wärme statt, so ist dort das Moment längs des ganzen Wirbelcylinders constant, hier der Kraftfluss an jeder Stelle derselben Kraftröhre der gleiche (Theorem von der Erhaltung des Kraftflusses).

Es könnte auffallend erscheinen, dass wir die magnetische Kraft proportional der Drehungsgeschwindigkeit selbst und nicht dem Quadrate derselben wie bei der Centrifugalkraft eines frei rotirenden Körpers proportional setzen. Dass wir dies aber im continuirlichen Medium thun müssen, hat schon Maxwell gezeigt.[1]) Die in den Kraftlinien auftretenden Druck- und Zugspannungen sind dann proportional den Quadraten der Wirbelgeschwindigkeiten.

Denkt man sich die der Strombewegung zu Grunde liegenden, in sich zurücklaufenden cyklischen Bewegungen als Wirbelbewegungen längs der den Stromleiter umschliessenden Magnet-

1) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 21. p. 168. 1861.

kraftlinien, so kann man ferner die Poynting'sche Formel für die Zuwanderung der Energie im Felde nach dem Leiter hin, wo sie in Wärme transformirt wird, auch aus der Wirbeltheorie direct ableiten. In der ersten Maxwell'schen Theorie vom Jahre 1861, bei der die Seitendrucke der magnetischen Kraftröhren in unmittelbare Beziehung zu ihrem Energieinhalte gebracht sind, ergiebt sich das Nachdrängen der Kraftröhren und ihr Zusammenziehen um den Leiter herum unmittelbar (vgl. l. c. p. 270 und 297): wird den an das Leitermaterial gelangten Kraftröhren Energie entzogen, so lässt dadurch gewissermaassen ihre Fähigkeit nach dem Druck der umgebenden Röhren zu widerstehen. Maxwell zeigte weiter, dass auf derartige Verminderungen der Wirbelintensität auf der einen Seite und Vermehrung derselben auf der anderen die Bewegungsantriebe zurückgeführt werden können, welche ein Stromleiter erfährt, der mit seinem (concentrischen) Kraftliniensysteme in ein ruhendes magnetisches Kraftlinienfeld gebracht wird. Nach dem in 1. bewiesenen Satze ist hieraus unmittelbar zu schliessen, dass ein (entgegengesetzt verlaufendes) concentrisches (Wirbel-, d. h.) Kraftliniensystem um den Leiter herum erzeugt (inducirt) wird, wenn er in dem Sinne der vorher angestrebten Bewegung durch eine äussere Kraft durch das Magnetkraftlinienfeld geführt wird.

Aber auch nach den neueren Theorien der Wirbelbewegung wird eine Wanderung der Energie im Sinne der Poynting'schen Theorie erhalten. Ich berief mich p. 297 auf die v. Helmholtz'schen Formeln, aber nicht ganz mit Recht; denn diese sind wesentlich unter der Voraussetzung abgeleitet, dass nirgends in dem ganzen Wirbelfelde Energieverluste stattfinden.

Dagegen hat R. Reiff die Wirbelbewegung reibender Flüssigkeiten untersucht und gezeigt, dass man dabei für die Wanderung der Energie zu einer Formel gelangt, welche der Poynting'schen Grundformel vollkommen analog ist.[1])

4. *Die stationäre electrische Strömung und ihre Beziehung zur Temperatur.* Legt man die hier vertretenen Anschauungen

1) R. Reiff, Mittheilungen des math.-naturwissenschaftl. Vereins in Württemberg. Sep.-Abz. p. 13. 1893.

zu Grunde, so erscheint der Process der „electrischen Strömung" in einem wesentlich anderen Lichte, als bei den früheren Theorien; namentlich die Begriffe der „Leitfähigkeit" und des „Widerstandes" erhalten eine andere, unter Umständen sogar die entgegengesetzte Bedeutung. Schon früher wurde von Poyntiug gezeigt, dass diese durchaus andere Auffassung eine nothwendige Folge der Maxwell'schen Theorie ist.

In den älteren Theorien war der electrische Strom eine Erscheinung, welcher sich wesentlich im Innern des Leiters abspielte; man dachte sich ein Fluidum in ihm wirklich fliessend und die Bezeichnungen Widerstand und Leitfähigkeit hatten eine analoge Bedeutung wie in der Hydromechanik.

Die neueren Anschauungen verlegen den Process mehr und mehr in den Aussenraum des Leiters; das Wandernde und Fliessende ist die Energie, welche, von electromotorisch wirksamen Flächen ausgehend, zwischen den Niveauflächen an den Leiter herantritt. Diese Niveauflächen stehen senkrecht zu dem Leiter, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, die electrischen Kraftröhren verlaufen längs des Leiters und sie wandern ihrer ganzen Länge nach quer in den Leiter ein; dabei wird die in ihnen enthaltene Energie in Wärme transformirt; die Zahl der in der Secunde einwandernden Kraftröhren bestimmt die Stromstärke. Was einem Körper im wesentlichen die Eigenschaft eines Leiters gibt, ist also die Fähigkeit, Energie des electromagnetischen Feldes herabzutransformiren, wodurch das Nachdrängen neuer Energiequanta bedingt ist, sodass ein fortwährendes Heran-„Leiten von Energie" veranlasst wird. Nach dieser Auffassung ist bei einem Kabel die „isolirende" Guttaperchahülle das „Leitende"; die Kupferseele besorgt durch fortwährendes Heruntertransformiren nur die Führung der Energie, sie hält dieselbe zusammen, ja leitet durch die genannte Transformation überhaupt erst die Energiewanderung, d. h. die Strombildung (im alten Sinne) ein.[1])

Je besser aber ein Draht leitet (im alten Sinne), um so weniger Energie fliesst gegen seine Längeneinheit in der Secunde heran. Denken wir uns z. B. einen Eisendraht und

1) J. H. Poynting, Phil. Trans. 175. P. II. p. 354. 1884.

einen achtmal besser leitenden Kupferdraht von völlig gleichen Dimensionen von je einem Strome von derselben Intensität durchflossen. Dass der Kupferdraht achtmal besser leitet, kann man auch so ausdrücken: Auf derselben Länge, z. B. der Längeneinheit, ist bei ihm der Potentialabfall achtmal kleiner als bei dem Eisendraht. Durch das Product dieses Abfalles in die Stromstärke ist aber die pro Längeneinheit in der Secunde in Wärme umgewandelte Energie bestimmt. Wird bei dem Kupferdrahte achtmal weniger verwandelt, so braucht auch nur der achte Theil in jeder Zeiteinheit zum Ersatze herangeleitet zu werden; beziehen wir also den Begriff der Leitfähigkeit auf die Energie, das Einzige, was nach unserer Auffassung wirklich strömt, so müssen wir sagen, das Kupfer leitet achtmal schlechter als das Eisen.[1]) Das Einwandern von Energie in den Draht lässt also in dem Maasse nach, je grösser die „Leitfähigkeit" wird. Da man bei der electrischen Energieübertragung dieses Einwandern nicht beabsichtigt, dasselbe aber auch nicht umgehen kann, wenn überhaupt eine Fortführung der Feldenergie möglich werden soll, so wählt man am besten „gute Leiter" im alten Sinne, und wird sogar diese Bezeichnung beibehalten mit Rücksicht auf den praktischen Zweck, wiewohl man sie eigentlich „schlechte Leiter" nennen müsste.

In meiner früheren Arbeit suchte ich (p. 296 ff.) die Fähigkeit der Metalle die Energie heranzuleiten, in Zusammenhang zu bringen mit den Bewegungen ihrer Molecüle gegeneinander; dann war es wahrscheinlich, dass diese Fähigkeit in dem Masse erlischt, als wir (durch Abkühlung) die molecularen Bewegungen einschränken und dadurch verhindern, dass die von den an der Oberfläche liegenden Theilen aufgenommene Energie an die tiefer liegenden weitergegeben und in Wärme verwandelt wird. Dass dies der Fall ist, scheinen mir die Versuche von Cailletet und Bouty, Wroblewski und Dewar zu beweisen, auf die ich mich l. c. p. 298 bezog. Dieselben zeigen, dass bei starken Temperaturerniedrigungen der Temperatur-

1) Bezüglich ähnlicher scheinbarer Paradoxa, die aber nur dadurch zu Stande kommen, „dass man die Angabe dessen, was geleitet wird, unterschlägt"; vgl. H. Hertz, Wied. Ann. **37**. p. 408. 1889; Untersuchungen p. 183. 1892.

coefficient α in der Formel für den Widerstand $r_t = r_0(1 + \alpha t)$ erheblich steigt, so dass der Widerstand schneller als die Temperatur sinkt und sich der Null nähert; mit abnehmender Temperatur nimmt also die Leitfähigkeit (im Sinne der älteren Theorieen) fortwährend zu, ohne dass damit gesagt ist, dass man durch starke Abkühlung wirklich einen Leiter vom Leitvermögen ∞ werde herstellen können.[1]) Mit abnehmender Temperatur lässt also nach dem vorigen das Zuströmen von Energie nach, die „Leitfähigkeit" (im neueren Sinne) wird geringer[2]), dieselbe scheint also in der That in engstem Zusammenhange mit den molecularen Bewegungen der Leiter zu stehen.

Dass die Wärmebewegungen der Leiter in engster Beziehung zu ihrer electrischen Leitfähigkeit stehen, scheint mir ferner die Thatsache anzudeuten, dass nach Abzug der secundären, störenden Einflüsse der Widerstand r_t der Metalle nahe der absoluten Temperatur proportional ist (Clausius).[3]) Diese ist aber nicht nur für Gase, sondern für alle Körper proportional der kinetischen Energie der Molecularbewegungen[4]), also ist r_t auch dieser proportional.

Ferner mag auf den Parallelismus zwischen electrischen und thermischen Leitvermögen hingewiesen werden. Die Lehre von den electrischeu Valenzladungen der Atome und Molecüle dürfte am meisten geeignet sein Rechenschaft über die hier stattfindenden Beziehungen zu geben.

Erlangen, Februar 1894.

---

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 4. Aufl. 1. p. 472. 1893.

2) Auf p. 298 meiner Arbeit war dieser Erfahrungsthatsache ein Ausdruck gegeben, der leicht zu Missverständnissen führen kann, worauf mich aufmerksam zu machen Hr. Ostwald die Güte hatte; an der genannten Stelle ist nicht klar hervorgehoben, worauf das Wort „leiten" bezogen wird. Der Deutlichkeit halber hätten die Worte „die electrische Feldenergie" hinter „es leitet nicht mehr" noch einmal wiederholt werden sollen.

3) G. Wiedemann, Electricität. 4. Aufl. 1. p. 474. 1893. Vgl. auch F. Auerbach, Wied. Ann. 8. p. 479. 1879.

4) H. Poincaré, Thermodynamique. p. 408. 1892.

11. *Ueber die Anwendung der Lichtwelle als Längennaturmaass. Eine Reclamation von K. R. Koch.*

Im Januarhefte des Journal de Physique 1894 ist eine Arbeit von Hrn. A. A. Michelson erschienen, betitelt: „Les méthodes interférentielles en métrologie et l'établissement d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur."

Ich darf vielleicht hier darauf aufmerksam machen, dass bereits Mai 1882 von mir eine Arbeit erschienen ist: Ueber eine Methode, die Mikrometerschraube zu prüfen[1]), in welcher die Interferenzen von mir zur Auswerthung einer Mikrometerschraube angewandt sind.

Am Schlusse der Mittheilung heisst es: „Diese Methode ist jedoch auch der Anwendung auf grössere Längen fähig. Es hindert nichts, bei genügender Sorgfalt die Schrauben einer Längentheilmaschine auf diese Weise auf eine beliebige Länge nach Lichtwellen auszuwerthen. Hierdurch erscheint es möglich, als Maasseinheit direct die Lichtwelle, das einzige wirkliche und für die gleiche Vibrationsintensität unveränderliche Naturmaass, zu benutzen."

Hrn. Michelson scheint dieser Aufsatz entgangen zu sein, da er weder in der oben erwähnten neuesten noch in seiner ersten mit Hrn. Morley veröffentlichten Arbeit Notiz von demselben nimmt. Ich habe deshalb geglaubt, auf diese meine ältere Arbeit hinweisen zu dürfen, da in derselben das Princip vermittels Interferenzen die Lichtwelle als Naturmaass einzuführen, klar ausgesprochen, andererseits aber auch durch Auswerthung bestimmter Längen in Lichtwellen seine Anwendbarkeit bewiesen ist.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 27. Jan. 1894.

1) K. R. Koch, Ber. d. Verhandl. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 8. p. 123 und Wied. Ann. 18. p. 511. 1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1894. ANNALEN № 7.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 52.

1. *Weitere lichtelectrische Versuche; von J. Elster und H. Geitel.*

I. Ueber die lichtelectrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium.

In einer früheren Mittheilung [1]) hatten wir als Regel den Satz aufgestellt, dass die lichtelectrische Empfindlichkeit eines Metalles durch seine chemische Natur in der Art bestimmt wird, dass die am meisten electropositiven auch die lichtempfindlichsten sind. Aber nicht nur das Vermögen, gegen schwache Lichteindrücke empfänglich zu sein, nimmt mit dem electropositiven Charakter des Metalles zu, sondern es stellt sich zugleich eine gesteigerte Fähigkeit heraus, auf Licht von immer grösseren Wellenlängen zu reagiren. Während z. B. Platten von Platin, Silber, Kupfer der Bestrahlung durch intensives ultraviolettes Licht bedürfen, um die lichtelectrische Erregung und Zerstreuung zu zeigen, wirkt auf Zink, Aluminium, Magnesium schon merklich das sichtbare Violett und Blau [2]), während schliesslich für die Alkalimetalle in einer Atmosphäre verdünnten Wasserstoffes der Bereich der Empfindlichkeit bis in das spectrale Roth vordringt und der Schwellenwerth für das Eintreten einer messbaren Wirkung bei Lichtintensitäten liegt, die selbst nach der Schätzung des Auges als geringe bezeichnet werden müssen.

Nachdem wir nun durch eine veränderte Versuchsanordnung die früher von uns ausschliesslich verwandte electrometrische Methode der Messung durch die galvanometrische [3])

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **43.** p. 225. 1891.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** p. 497. 1889. Neuerdings bestätigt durch E. Branly. Sur la déperdition de l'électricité à la lumière diffuse et à l'obscurité. Compt. Rend. **116.** Nr. 15. p. 741. 1893.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **46.** p. 287. 1892 und **48.** p. 625. 1893.

ersetzt haben, ist es uns möglich geworden, Vergleichungen der Farbenempfindlichkeit der Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium mit einiger Genauigkeit auszuführen. Wir theilen im folgenden die Methode und die Ergebnisse dieser Untersuchung mit.

Die evacuirten Recipienten, in denen wir die Metalle dem Lichte aussetzten, bestanden aus vor der Lampe geblasenen Glaskugeln von der in Fig. 1 a dargestellten Form.

Die Einführung des Kaliums und Natriums geschah nach der früher beschriebenen Methode. Das Rubidium erforderte wegen der Kostbarkeit des Materials ein besonderes Verfahren, das wir auch bei einigen Kaliumzellen mit Erfolg anwandten. In Fig. 1 b sei A der zur Aufnahme des Metalles bestimmte Recipient. Es kam darauf an, mit Aufwendung von möglichst wenig Material eine zusammenhängend leitende Rubidiumschicht herzustellen, die etwa die Hälfte der inneren Zellenwand bedeckte und mit der Electrode x in metallischem Contacte war. Zu dem Zwecke stellten wir zunächst in der Kugel A einen Belag von metallischem Silber her, der sich von x aus bis zu dem Kreise $u\,v$ erstreckte. In den Ansatz B brachten wir ein etwa bohnengrosses Stück Rubidium, dass durch anhaltendes Waschen in immer erneutem Benzin von dem anhaftenden Petroleum gereinigt war. Der Apparat wurde nun an der Quecksilberluftpumpe evacuirt, dann mit verdünntem Wasserstoff, der in bekannter Weise aus Palladiumdraht entwickelt wurde, gefüllt, und das Rubidium, um die einschliessende Rinde von Hydroxyd zu zersetzen, geschmolzen. Alsdann erwärmten wir die Silberschicht durch eine Bunsenflamme gelinde, ein plötzlicher Uebergang des gelblichen Farbentones in einen grauen zeigt eine moleculare Umlagerung, vielleicht auch die Reduction einer Spur von Silberoxyd an. Man lässt nun A erkalten und destillirt bei geringer Wärme das Rubidium aus dem Ansatzrohre langsam nach A hinüber. Hierbei bedeckt sich die ganze Zelle, auch die unbelegte Glaswand,

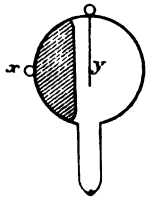


Fig. 1 a.

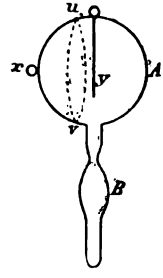


Fig. 1 b.

mit einer undurchsichtigen Schicht feiner Rubidiumtröpfchen. Ist alles Metall überdestillirt, so verjagt man schliesslich durch anhaltendes Bestreichen mittelst der Bunsenflamme die an den unbelegten Theilen des Glases sublimirten Tröpfchen und sammelt die gesammte Masse des Rubidiums auf der Silberschicht an, auf der sie mit völlig blanker Oberfläche, etwa wie Quecksilber auf einem verzinnten Eisenbleche, haftet. Durch geeignetes Drehen während des Erkaltens gelingt es leicht, die ganze Silberbelegung mit einer Decke von starrem Rubidium zu überziehen.

Das Rubidiummetall, ein etwa grammschweres Stück (nach Ausweis einer spectroskopischen Probe von vorzüglicher Reinheit) bezogen wir von den Hrn. Dr. Bender und Hobein in München.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Kaliumzellen herstellen, bei Natrium führt das Verfahren viel schwieriger zum Ziele wegen der höheren Siedetemperatur des Metalles und seiner nur geringen Fähigkeit, an Silberflächen zu haften.

In sämmtlichen Zellen war das Vacuum über Wasserstoff hergestellt, die Trennung von der Pumpe erfolgte durch Abschmelzen bei dem Grade der Verdünnung, mit welchem das Maximum der Lichtempfindlichkeit erreicht war. Um diesen Moment sicher zu erkennen, verbanden wir die Alkalimetallfläche der noch an der Pumpe befindlichen Zelle mit dem negativen Pole einer Trockensäule und einem Electroskope, dessen Gehäuse mit dem positiven Pole und der Platin- oder Aluminiumelectrode (y) communicirte. Das einfallende Licht wurde so geregelt, dass die Aluminiumblättchen eine starke Divergenz zeigten. Bei fortschreitender Verdünnung des Gases fallen sie mehr und mehr zusammen, sodass es nöthig wird das Licht abzudämpfen, um die Divergenz wieder herzustellen. Erreicht der Druck etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ mm, so ergiebt eine weitergehende Verdünnung zunächst eine nur geringe oder gar keine Aenderung mehr, bei fernerem Evacuiren würde die Divergenz der Blättchen wieder wachsen, die Empfindlichkeit der Zelle also abnehmen. Bei dieser günstigsten Verdünnung wurde die Zelle von der Pumpe abgeschmolzen. Ist das Maximum der Empfindlichkeit etwa überschritten, so kann man leicht durch Entwickeln von Wasserstoff aus Palladiumdraht wieder zu höheren Drucken übergehen.

Lässt sich nun auch das Optimum des Gasdrucks für alle Zellen ohne Schwierigkeit finden, so sind sie doch nicht in allen übrigen Beziehungen vergleichbar zu machen. Selbst wenn die äusseren Dimensionen der Glashüllen genügend übereinstimmten, würde man doch noch kein Mittel haben, die wirkenden Metallflächen in genau derselben Grösse und gleichartiger Beschaffenheit herzustellen. Ein Umstand, von dem ferner die Empfindlichkeit der Zelle abhängt, ist die Stellung der positiven Electrode zur Alkalimetallfläche. Es gibt hier eine günstigste Entfernung; wird diese nach der einen oder anderen Seite überschritten, so findet stets eine Vermehrung des inneren Widerstandes der Zelle statt. (Zu einem ganz entsprechenden Resultat ist Hr. A. Righi[1]) bei der Untersuchung der gewöhnlichen, nicht photoelectrischen, Zerstreuung der Electricität im luftverdünnten Raume gekommen.) Es ist bei unserer Methode, die Zellen herzustellen, noch Sache des Zufalls, jene zweckmässigste Lage der Electrode zu treffen.

Aus diesem Grunde wäre es verfrüht, die specifische Empfindlichkeit der Alkalimetalle für Licht einer bestimmten Wellenlänge in der Art definiren zu wollen, dass man die eines bestimmten Metalles als Einheit einführt.

Dass solche specifischen Unterschiede vorhanden sind, dass speciell das Rubidium dem Kalium und Natrium an Lichtempfindlichkeit überlegen ist, dürfte indessen aus den unten mitgetheilten Messungen unzweifelhaft hervorgehen.

Viel leichter ist es möglich, die Zellen in der Weise zu vergleichen, dass man sie der Reihe nach verschiedenfarbigem, für alle an Intensität gleichem Lichte aussetzt. Es war zu erwarten, dass sich hierbei Unterschiede in dem Verhältnisse der Farbenempfindlichkeit für die drei Metalle ergeben würden.

Zur Herstellung farbigen Lichtes verwandten wir eine Petroleumlampe, vor welche in parallelwandigen Glaströgen Lösungen von Kupferoxydammoniak (blau), Kaliumchromat (roth bis grün), Kaliumbichromat (dasselbe mit Ausschluss von grün) und eine Platte tiefrothen Kupferoxydulglases geschaltet werden konnte. Mittels eines Spectroskops, dessen Scala wir nach den Linien des Kaliums, Lithiums, Natriums, Thalliums und Stron-

1) A. Righi, R. Accad. delle Scienze dell' Istitute di Bologna (5) **3.** p. 115. 1893.

tiums (blau) geaicht hatten, fanden wir für die Grenzen der so ausgeschiedenen Spectralbezirke folgende Wellenlängen (in 10^{-6} mm).

Für blau: Von 430—573
„ roth-grün „ 510—753 (im Folgenden kurz mit Gelb bezeichnet)
„ gelb-roth „ 538—753 („ „ „ „ Orange „
„ roth „ 604—716.

Die Zellen mit den drei zu untersuchenden Metallen standen in einem innen geschwärzten Kasten in gleicher Entfernung (67 cm) von der Lichtquelle unmittelbar nebeneinander. Die Natrium- und Rubidiumzelle hatten je 40 mm, die Kaliumzelle 60 mm Durchmesser. Der Kasten war durch einen Schieber lichtdicht abschliessbar, der die absorbirende Flüssigkeit enthaltende Glastrog wurde so aufgestellt, dass beim Oeffnen des Kastens die Zellen gleichmässig von dem farbigen Licht getroffen wurden. Als Stromquelle diente eine Batterie von 120 Zink-Salmiaklösung-Kohleelementen, 100 entsprechend construirten Trockenelementen von sehr hohem inneren Widerstande und 24 Zink-Zinksulfatlösung-Kupferelementen in der Gesammtspannung von etwa 260 Volt. Diese Batterie wurde je nach Bedarf ganz oder nur theilweis angewandt, ihr negativer Pol stand mit der Alkalimetallfläche der Zelle, ihr positiver mit der Platin- oder Aluminiumanode in Verbindung. Die Messung der Stromintensität geschah an dem früher schon bezeichneten Galvanometer (Widerstand der Rollen: 3800 Ohm, Empfindlichkeit: 1 Scalentheil etwa gleich 10^{-11} [1]) Ampère). Der Strom konnte durch eine Wippe umgelegt werden. Um die Umschaltung der drei Zellen leicht bewirken zu können, benutzten wir einen in einen Paraffinblock hineingearbeiteten Quecksilbernapfcommutator. Jeder Messung in farbigem Licht ging eine solche mit weissem voran.

Wir erhielten folgende Beobachtungsreihen:

12. Februar 1894.

Farbe des Lichtes	Stromintensität für:		
	Na	K	Rb
Weiss	21,0	53,1	537,0
Blau (Kupferoxydammoniak)	7,8	30,3	86,8
Weiss	22,6	52,9	527,7
Gelb (Kaliumchromat)	8,2	3,5	339,7
Weiss	21,9	53,9	552,3
Orange (Kaliumbichromat)	3,1	2,2	182,0
Weiss	21,9	52,9	527,7
Roth (Kupferoxydulglas)	0,2	0,1	21,0

1) Wied. Ann. **48.** p. 627 steht infolge eines Druckfehlers 10^{-10} Amp.

Man erkennt zunächst, dass die Rubidiumzelle den beiden anderen durchweg bei weitem überlegen ist. Der Abstand ist so gross, dass er nicht wohl auf zufällige äussere Form- und Grössenunterschiede der Recipienten zurückgeführt werden kann. Der in der Tabelle ebenfalls hervortretenden geringeren Ueberlegenheit des Kaliums über das Natrium bei Beleuchtung durch weisses Petroleumlicht möchten wir dagegen nicht den Werth eines allgemeinen Ergebnisses beimessen, da diese Differenz sehr wohl durch die äussere Beschaffenheit der Zellen, etwa den Grössenunterschied, bedingt sein kann.

Setzt man nun, um einen Vergleich zu haben, die für weisses Licht erhaltenen Galvanometerausschläge bei jeder Zelle gleich der Einheit, so erhält man folgende Tabelle der relativen Farbenempfindlichkeiten:

	Blau	Gelb	Orange	Roth
Rb	0,16	0,64	0,33	0,039
K	0,57	0,07	0,04	0,002
Na	0,37	0,36	0,14	0,009

Hier fällt in der ersten Verticalreihe zunächst die starke Blauempfindlichkeit des Kaliums auf, die wir schon früher constatirt hatten. Viel empfindlicher gegen Licht grösserer Wellenlänge ist schon das Natrium, das gegen Gelb und Orange noch lebhaft reagirt, am ausgeprägtesten zeigt sich aber die Verschiebung der Empfindlichkeit nach dem rothen Ende des Spectrums hin bei dem Rubidium.

Sehr instructiv in dieser Beziehung ist der folgende Versuch. Man ersetzt die Petroleumlampe durch eine etwa 30 cm entfernte vermittels einer Natriumsalzperle gefärbte Bunsenflamme. Alle drei Zellen zeigen einen photoelectrischen Strom an. Schaltet man nun eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat vor, so ist für das Auge nur eine sehr geringe Verminderung der Lichtstärke wahrnehmbar. Die Kaliumzelle gibt nun keinen deutlich messbaren Strom mehr, ein Zeichen, dass hier nur das inhomogene blaue Licht wirksam gewesen ist, das ja der glühende Natriumdampf reichlich ausstrahlt, Natrium und Rubidium weisen dagegen fast unvermindert die alte Intensität auf. Hier ist es also das Licht von der Wellenlänge der *D*-linien, dem die Wirkung zuzuschreiben ist.

Sehr auffallend ist ferner die Empfindlichkeit des Rubidiums für die rothen Strahlen. Man erhält noch starke Galvanometer-

ausschläge im Lichte einer durch eine Lithiumsalzperle getärbten Bunsenflamme, in dessen Gang man zur Ausscheidung der kürzeren Wellenlängen ein dunkelrothes Kupferoxydulglas eingeschaltet hat.

Im völlig verfinsterten Raume lässt sich die lichtelectrische Entladung an einer Rubidiumfläche schon durch einen schwach glühenden Glasstab oder Metallkolben einleiten. Empfindlicher wie das Auge ist die Zelle indessen nicht, wir konnten wenigstens keine Wirkung mehr wahrnehmen, sobald für das Auge der letzte Lichtschimmer verschwunden war.

Schliesslich müssen wir noch einer Erscheinung gedenken, die uns früher, als wir meist mit Kaliumzellen zu thun hatten, entgangen war, nämlich der zuweilen eintretenden dauernden Steigerung der Empfindlichkeit durch einen Strom, der mit schwach leuchtender Entladung durch die Zelle hindurchgeht, während das hell beleuchtete Alkalimetall die Kathode bildet. Wir hatten wohl sonst die Erfahrung gemacht, dass die Zellen durch hochgespannte Ströme an Empfindlichkeit einbüssen und dass erst durch Umschmelzen des Kathodenmetalls eine Regenerirung möglich ist. Bei den Rubidium- und einigen Natriumzellen fanden wir aber eine nicht unbedeutende Zunahme der Empfindlichkeit (bis 27 Proc. besonders für die grösseren Wellenlängen), wenn wir bei heller Beleuchtung mittels eines nahe gerückten Auerbrenners den Strom der gesammten Batterie hindurchsandten. Wegen des hohen Widerstandes der Trockenelemente ging dieser mit nur schwacher, von dem Auerbrenner fast ganz überstrahlter Lichtentwickelung hindurch. Grelle Beleuchtung bei einer zur Einleitung der leuchtenden Entladung nicht ausreichenden Potentialdifferenz führte meist zu einer Abnahme der Empfindlichkeit, ohne Durchgang des Stromes war das Licht von keiner merklichen Wirkung.

Ob vielleicht noch Spuren von Verunreinigungen der Metallflächen, die unter dem Einflusse des Stromes ihren Ort in der Zelle wechseln, diese Unregelmässigkeiten bewirken, konnten wir nicht feststellen. Sehr gering und nur bei extrem starken Belichtungen und daher auch intensiveren Strömen nachweisbar waren diese Schwankungen bei Kaliumzellen.

II. Ueber die Einleitung photoelectrischer Ströme durch polarisirtes Licht.

Der Versuch, einen Zusammenhang zwischen der Intensität eines photoelectrischen Stromes und der Richtung der Lichtschwingungen gegen die vom Lichte getroffene negativ electrisirte Oberfläche aufzufinden, begegnet einer eigenthümlichen Schwierigkeit, so lange man auf die Verwendung der Alkalimetalle als Versuchsobjecte verzichtet. Diese liegt darin, dass die gebräuchlichen Polarisationsvorrichtungen, wie Glasplattensätze, Nicol'sche Prismen, Turmalinplatten ihren Dienst dem ultravioletten Lichte gegenüber versagen, weil die Substanz, aus der sie bestehen, völlig oder zum Theil für Strahlen dieser Art undurchsichtig ist. Es bleibt zwar als ein Mittel, polarisirtes Licht zu gewinnen, noch die Reflexion an nichtmetallischen Flächen übrig, aber auch diese ist mit starkem Intensitätsverluste verbunden, so dass der Erfolg von vornherein zweifelhaft erscheint.

Ungleich bequemer wird die Untersuchung, sobald man mit solchem Lichte operiren darf, das im Bereiche des sichtbaren Spectrums liegt. Allerdings tritt dagegen als eine Erschwerung des Verfahrens die Nothwendigkeit auf, eine ebene Fläche von Alkalimetall in einem verdünnten chemisch indifferenten Gase herzustellen. Geschmolzene Massen von Kalium und Natrium geben bei ruhigem Erkalten infolge der krystallinischen Structur des starren Metalles und seiner starken Zusammenziehung beim Festwerden stets rauhe unregelmässige Oberflächen. Sehr geeignet ist dagegen die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, im Verhältnisse der Aequivalente zusammengesetzte Legirung der beiden Metalle. Ist diese mit gehöriger Sorgfalt rein genug dargestellt, so bildet sie in grösseren Mengen eine blanke, am Rande stark gewölbte Oberfläche, die in ihrer Mitte einer horizontalen Oberfläche um so näher kommt, je ausgedehnter sie ist. Allerdings wachsen die Schwierigkeiten mit der Menge der zu verarbeitenden Substanz so sehr, dass es uns noch nicht gelungen ist, durch Vergrösserung der Fläche die Wölbung im Centrum so zu verkleinern, dass genauere Messungen des Einfallswinkels an dieser Stelle vorgenommen werden könnten. Die Darstellung der Legirung geschieht in der früher be-

schriebenen Weise durch Zusammenschmelzen der gereinigten Bestandtheile im Vacuum.

Wir benutzten zu den Versuchen mit polarisirtem Lichte eine Zelle von der in Fig. 2 gezeichneten Form, die wir ebenfalls schon früher als die zweckmässigste für flüssige Metalle angegeben hatten. Sie erlaubt, die lichtempfindliche Oberfläche dadurch beliebig oft zu erneuern, dass man das Metall zuerst von *A* nach *B*, und dann von *B* nach *A* zurückströmen lässt.

Um nur den centralen, einer Ebene am nächsten kommenden Theil der Oberfläche der Legirung dem Lichte auszusetzen, überzogen wir die Kugel *A* (Durchmesser 40 mm) bis auf eine kreisförmige Stelle von 7,5 mm Radius mit schwarzem Lacke. Die Stelle ist so gewählt, dass, wenn die zur Alkalimetallfläche führende Electrode der Zelle am tiefsten liegt, ein unter einem Einfallswinkel von etwa 65° durch diese Blende eintretender Strahl die Mitte des Metallmeniscus trifft.

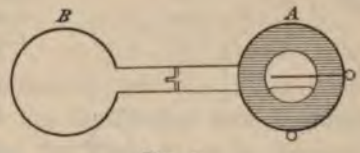


Fig. 2.

Die Stromquelle war dieselbe, wie die in der vorstehenden Mittheilung genannte. Da durch die theilweise Schwärzung der Zelle ein starker Lichtverlust eintrat, so glichen wir diesen Mangel aus, indem wir statt der Petroleumlampe einen Auerbrenner als Lichtquelle verwandten. Als polarisirende Vorrichtung diente uns zuerst ein Satz von 12 Glasplatten von 14 cm Länge und 11 cm Breite, die in einem Rohre aus Zinkblech unter dem günstigsten Neigungswinkel gegen dessen Axe befestigt waren. Als wir mittels dieser Vorrichtung den Einfluss der Schwingungsrichtung des Lichtes auf die Intensität des photoelectrischen Stromes erkannt hatten, benutzten wir von nun an ein grosses Nicol'sches Prisma von 58 mm Seitenlänge, das uns von Hrn. Prof. H. Weber in Braunschweig in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt war.

Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. *Z* ist die Zelle, *B* die Blende, *P* das Nicol'sche Prisma, *L* eine Linse, welche die von der Lichtquelle *Q* kommenden Strahlen parallel macht. Zwischen den mit den beiden Electroden

der Zelle verlötheten Drähten D_1 und D_2 ist das Galvanometer nnd die Batterie eingeschaltet, die Alkalimetallfläche bildet die Kathode.

Wir fanden nun folgendes[1]):

Beobachtet man die Stromstärke am Galvanometer, während das Nicol langsam gedreht wird, so erkennt man, dass sie für eine volle Umdrehung zwei Maxima und zwei Minima zeigt. Die Minima treten auf, wenn die Polarisationsebene des Lichtes mit der Einfallsebene zusammenfällt, die Maxima bei den um 90° davon verschiedenen Lagen. Denkt man sich also die lichtempfindliche Metallfläche durch eine Platte schwarzen Glases ersetzt, so würde das Maximum der Stromintensität mit der Absorption des erregenden Lichtes, das Minimum mit der Reflexion correspondiren.

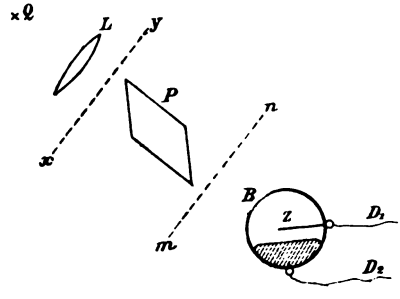


Fig. 3.

Man sollte erwarten, dass die beiden Maxima und Minima je unter sich genau übereinstimmten. Dies lässt sich indessen nur annäherungsweise erreichen. Der Grund davon wird ersichtlich, wenn man den Strahlencylinder an der Stelle, wo er aus der polarisirenden Vorrichtung austritt, durch ein Stück weissen Papiers senkrecht schneidet. Dreht man nun den Polarisator, so erkennt man, dass die Vertheilung des Lichtes in der erleuchteten Papierfläche während der Drehung etwas veränderlich ist. Selbst bei einem grossen klaren Nicol'schen Prisma sind diese Ungleichförmigkeiten in der Erleuchtung des Feldes nicht ganz vermieden. Obgleich die hierdurch bewirkten Unterschiede in den Stromstärken für die beiden Maxima und Minima nur unerheblich sind (wie die folgende Beobachtungsreihe zeigt) so haben wir doch zur Controlle von der Drehung des Polarisators ganz abgesehen und statt dessen die Polarisationsebene des aus P austretenden Lichtes durch eine zwischen B und P eingeschaltete, senkrecht zur Axe geschliffene

1) Die folgenden Ergebnisse sind veröffentlicht: Berl. Ber. **6.** p. 133. 1894.

Quarzplatte (in der Figur ist diese durch die punktirte Linie $m\ n$ angedeutet) um einen von deren Dicke abhängigen Winkel gedreht. Die Einfügung dieser Quarzplatte muss demnach, wenn sie in der Stellung der minimalen Stromintensität erfolgt, stromvermehrend, d. h. wie Verstärkung der Lichtintensität, in der Maximalstellung vermindernd, also wie Verdunkelung wirken.

In der folgenden Tabelle bedeutet φ den Winkel, den die Polarisationsebene des Lichtes mit der Einfallsebene bildet, I die Stromintensität. Die nach Einfügung der Quarzplatte (ihre Dicke betrug 2,8 mm) erhaltenen Stromintensitäten sind in der dritten Reihe aufgeführt.

29. Januar 1894.

φ	I	I (nach Einschaltung der Quarzplatte)
0°	115,0	26,0
90°	9,7	74,2
180°	125,0	47,4
270°	11,1	71,0

Man sieht das I_0 mit I_{180} und I_{90} mit I_{270} nicht genau zusammenfällt. Das Verhältniss des Maximums zum Minimum ist etwa wie 12:1. Die Zunahme des Stromes in der Minimalstellung und die Abnahme in der Maximalstellung durch Einschaltung der Quarzplatte ist deutlich erkennbar. Fügt man die Platte zwischen L und P (an Stelle der punktirten Linie $x\ y$) ein, so ist sie, wie auf der Hand liegt, ohne Wirkung, abgesehen von der Schwächung des Lichtes infolge der zweimaligen Reflexion an ihren Parallelflächen. Ebenso hat eine klare Glasplatte auch zwischen P und B keine weitere Wirkung. Von Gypskrystallen abgespaltene Blätter geben dagegen zwischen P und B gebracht je nach ihrer Orientirung gegen die Polarisationsebene des Lichtes grössere oder geringere Unterschiede der Stromintensität.

Versuche mit dem Glasplattensatze führten zu denselben Resultaten, nur sind hier die Unterschiede der Maxima und Minima, wegen der unvollständigen Polarisation, nicht so bedeutend.

Man kann die Methode auch in der Weise abändern, dass man statt des Galvanometers ein Exner'sches Electroscop und statt der galvanischen Batterie eine Trockensäule benutzt.

Der negative Pol der Säule steht mit den Blättchen des Electroskops und der KNa-Legirung, der positive mit dem Gehäuse desselben und der zweiten Electrode der Zelle in Verbindung. Die Stellung des Nicols, in der das Licht am kräftigsten wirkt, gibt sich nun durch den geringeren Ausschlag der Electroskopblättchen zu erkennen. Die Lichtquelle war auch bei diesen Versuchen ein Auerbrenner. In der folgenden Zusammenstellung bezeichnet Δ die Divergenz der Electroskopblätter ohne Einschiebung der Quarzplatte, Δ_1 und Δ_2 dieselbe, je nachdem sie zwischen L und P oder P und B eingeschaltet war.

2. Februar 1894.

φ	Δ	Δ_1	Δ_2
0°	12,2	12,8	26,5
90°	23,5	25,0	14,1

Die Erscheinung ist auch hier deutlich, wenn auch nur qualitativ, erkennbar.

Bei intensivem etwa unter 65° einfallenden Sonnenlichte genügen auch die Wied. Ann. Bd. 42. p. 564. beschriebenen lichtelectrischen Apparate mit Natriumamalgam um die Thatsache zu zeigen.

Es ist nicht zweifelhaft, dass auch das electrische Bogenlicht zu diesem Versuche brauchbar sein würde. Wegen der Intensitätsschwankungen empfiehlt es sich, das Nicol auf das Minimum der lichtelectrischen Entladung einzustellen und die Polarisationsebene des austretenden Lichtes durch eine schnell eingeschobene Quarzplatte zu drehen.

An Zellen mit festem Alkalimetall tritt wegen der Unebenheit der Oberflächen die Erscheinung nicht deutlich hervor.

Wir versuchten schliesslich noch, ob sich ein Einfluss der Schwingungsrichtung ultravioletten Lichtes auf die lichtelectrische Zerstreuung unter Atmosphärendruck in Luft an Flächen von amalgamirtem Zink nachweisen liesse. Das ultraviolette Licht lieferten die zwischen Zinkspitzen überschlagenden Funken eines Inductoriums, das mit einer Leydener Flasche verbunden war. Durch eine Quarzlinse warfen wir das Funkenlicht unter einem Einfallswinkel von etwa 60° gegen eine Glas- oder Quarzplatte, von welcher es theilweise gegen eine amalgamirte Zinkplatte reflectirt wurde. Diese traf es wieder unter etwa dem gleichen Einfallswinkel. Die Zinkplatte konnte nun

so gedreht werden, dass die Polarisationsebene des durch Reflexion am Glase oder Quarz grösstentheils polarisirten Strahles mit seiner Einfallsebene beliebige Winkel einschloss. Bei dieser Versuchsanordnung zeigten sich nur geringe, von der Stellung der Zinkplatte abhängige Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit der eine negative Ladung der Platte entwich, doch erfolgten diese wenigstens in demselben Sinne, wie sich nach den Beobachtungen an Vacuumzellen erwarten liess. Der Lichtverlust bei der Reflexion ist augenscheinlich sehr gross, wie sich auch daran zu erkennen gab, dass die Electricitätszerstreuung in dem reflectirten Lichte auffallend langsam verlief. Auch Hrn. Wanka[1]) ist es nicht geglückt, eine definirte Wirkung ultravioletten durch Reflexion polarisirten Lichtes bei dem Hertz'schen Versuche zu erhalten, in welchem eine Funkenentladung in Luft durch Bestrahlung der Kathode mit ultravioletten Lichte eingeleitet wird.

III. Ueber die Auslösung electrischer Schwingungen in verdünnten Gasen durch Licht.

Da die Bestrahlung der Kathode mit geeignetem Lichte zu den Mitteln gehört, einen electrischen Strom in ein Gas einzuleiten, so schien es von vornherein wohl möglich, dass das Ansprechen evacuirter Röhren auf electrische Schwingungen unter bestimmten Bedingungen auch durch Licht hervorgerufen werden könnte.

Dass die Anwesenheit metallischen Natriums für den Durchgang electrischer Schwingungen durch verdünnte Gase vortheilhaft ist, hat Hr. Zehnder[2]) vor kurzem mitgetheilt. Die Veranlassung zu dieser Anwendung hatte die von Hrn. Warburg[3]) gefundene Thatsache gegeben, dass durch die Gegenwart dieser Substanz das Kathodengefälle in Vacuumröhren auf constant niedrigem Werthe erhalten bleibt.

Vielleicht konnte diese Wirkung des Natriums wenigstens theilweise auf seiner hohen lichtelectrischen Empfindlichkeit beruhen.

---

1) J. Wanka, Mitth. d. deutsch. mathem. Gesellschaft in Prag. p. 63. 1892.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. **47.** p. 77. 1892.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 1. 1890.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sollten uns darüber Aufschluss geben, ob bei Gegenwart von Alkalimetallen in evacuirten Röhren ein Einfluss des Lichtes auf die Auslösung electrischer Schwingungen bemerkbar ist.

In einem verfinsterten Raume lässt sich das Ansprechen einer Vacuumröhre auf Schwingungen unmittelbar an der Lichtentwickelung erkennen, die mit der Entladung verbunden ist. Will man aber die Einwirkung *äusseren* Lichtes auf diesen Vorgang untersuchen, so ist jene Beobachtungsmethode nur noch in beschränktem Maasse brauchbar, da durch dasselbe die schwach leuchtende Entladung für das Auge meist ganz verdeckt wird.

Wir griffen zunächst zu dem Hülfsmittel, durch das von den Schwingungen in leitenden Zustand versetzte Gas die Spannung einer Trockensäule von einem Electroskope abzuleiten (oder auch einem Electroskope zuzuführen), in ähnlicher Weise, wie Hr. Boltzmann[1]) die Trockensäule zum Nachweise der Schwingungsfunken bei den Versuchen über Strahlen electrischer Kraft benutzt hat. Allerdings führt man so neben den schnell wechselnden electrischen Kräften der Schwingungen noch die Potentialdifferenz der Säule ein, die, solange keine Entladung eintritt, im Vergleich mit jenen als constant zu betrachten ist.

Wir verwandten zur Erregung von electrischen Schwingungen die Lecher'sche Anordnung in der kürzlich von den Hrn. E. Wiedemann und Ebert benutzten Form (Fig. 4). E ist der Erreger, den wir mittelst eines Inductoriums von 18 cm maximaler Schlagweite in Thätigkeit setzten, L und L' sind die parallelen Drähte von etwa 14 Meter Länge, die in die beiden Platten P und P' (mit Stanniol überzogene Pappscheiben von 240 cm^2 Oberfläche) ausmünden. Bei B war in bekannter Weise als Brücke ein Draht zwischen ihnen gespannt, dessen Mitte mit der Gasleitung des Hauses in metallischer Verbindung war. Hierdurch ist eine etwaige Anhäufung statischer Ladungen auf dem Leitersysteme $P\,L\,L'\,P'$ vermieden. Um aus dem Apparate electrische Schwingungen von bestimmter regulirbarer Intensität entnehmen zu können, brachten wir zwischen P und P' zwei weitere, etwa gleich grosse, isolirte Platten Q

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **40**. p. 399. 1890.

und Q' an, von denen aus wir die in ihnen inducirten Schwingungen mittelst der Drähte D und D' den zu untersuchenden evacuirten Röhren zuleiteten. Je enger Q und Q' an P und P' gebracht werden, um so intensiver, je mehr sie unter sich genähert werden, desto schwächer werden die durch D und D' fortgeleiteten Schwingungen. So hat man es in der Hand, ihre Amplitude von fast Null, wenn Q und Q' einander beinahe berühren, bis zum Maximalwerthe, wenn diese so nahe an P und P' liegen, dass eben kein Funkenübergang stattfindet, zu steigern.

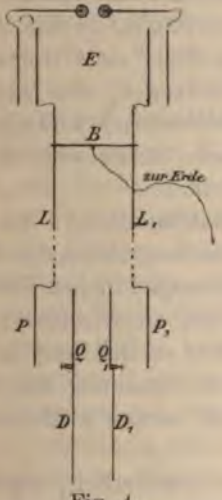


Fig. 4.

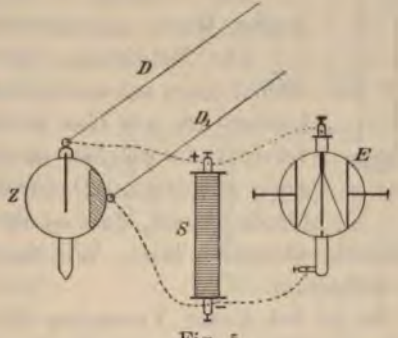


Fig. 5.

Wir brachten nun eine Natriumzelle in einen lichtdicht schliessenden Kasten und verbanden ihre beiden Electroden mit den Drähten D und D', zugleich schalteten wir, wie in Fig. 5 angegeben, eine Zamboni'sche Säule S von grossem Widerstande und ein Electroskop E so ein, dass die Zelle Z sowohl als Schluss für die Säule, wie für die Schwingungen diente. Meist war der negative Pol der Säule mit der Alkalimetallfläche in Verbindung. Standen Q und Q' nahe an P und P', während der Erreger in Thätigkeit gesetzt wurde, so fielen die Electroskopblätter zusammen, da das durch die Schwingungen leitend gemachte Gas der Zelle auch die Säule entlud. Nun kann man durch Annäherung der Platten Q und Q' die Schwingungen leicht so

abdämpfen, dass die Blätter soeben wieder divergiren. Lässt man bei dieser Einstellung Licht zu der Zelle treten, so fallen sie sofort zusammen und bleiben in dieser Lage, so lange die Belichtung dauert. Man kann die Erscheinung sehr empfindlich erhalten, lichtdichter Verschluss des die Zelle umgebenden Dunkelkastens ist dazu unbedingt erforderlich. Leicht überzeugt man sich durch Unterbrechung des Erregers, dass die Entladung des Electroskopes thatsächlich durch die Schwingungen bewirkt wurde, die Zelle erträgt nun eine viel stärkere Belichtung, bevor die Electroscopblättchen eine Abnahme der Spannung anzeigen. Man erhält die beschriebene Erscheinung auch bei umgekehrter Combination der Säule, da die zweite (Platin- oder Aluminium-) Electrode der Zelle stets von einem Anfluge von Alkalimetall überzogen, also als Kathode verwandt ebenfalls lichtelectrisch wirksam ist.

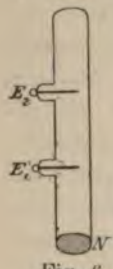


Fig. 6.

Der Vorgang in der Zelle dürfte wohl in folgender Weise aufzufassen sein.

Die Belichtung der Natriumfläche ruft zunächst einen schwachen Schliessungsstrom der Säule hervor, der das Gas in den empfindlichen Zustand versetzt, in welchen es auf die electrische Schwingung anspricht. Dadurch wird es nun erst in dem Grade leitend, dass es die freie Spannung der Säule vollständig abfliessen lässt. Wie Natrium wirken auch Kalium und Rubidium.

Es ist bei diesen Versuchen nicht erforderlich, dass die Alkalimetallfläche Electrode für die Schwingungen ist. Auch Röhren von der in Fig. 6 gezeichneten Form sprechen im Lichte auf die durch E_1 und E_2 eingeleiteten Schwingungen an, wenn bei N sich metallisches Natrium befindet und E_1 mit dem positiven Pole der Trockensäule in Verbindung steht. Hier wird offenbar der empfindliche Zustand des Gases erst durch das Abfliessen der auf N durch Vertheilung erzeugten Schicht negativer Electricität herbeigeführt.

Um diese lichtelectrische Wirkung der Alkalimetalle bei der Auslösung electrischer Schwingungen in der deutlichsten Weise hervortreten zu lassen, construirten wir die in Fig. 7 dargestellte Vorrichtung. Zwei möglichst gleichartige mit den Electrodenpaaren $E_1 E_2$, $E_3 E_4$ versehene cylindrische Röhren

sind durch ein bei a und b offenes Verbindungsstück zu einem einzigen Recipienten (R) vereinigt, sodass freie Communication des Gasinhaltes von dem einen zum andern Schenkel möglich ist. Durch das Ansatzrohr x ist in den linken etwas Quecksilber, durch y in den rechten ein etwa gleich grosses Volum der flüssigen Na-K-Legirung eingeführt. Der Apparat enthält verdünnten Wasserstoff und ist bei einem Drucke von etwa 2 mm Quecksilber durch Abschmelzen an der Stelle y von der Pumpe getrennt. Die Röhrenenden a und b müssen in die weiteren Schenkel hineinragen, damit bei zufälligem Neigen des Apparates ein Zusammentreffen des Quecksilbers mit dem Alkalimetall vermieden wird. E ist das Electroskop, S die Trockensäule, W eine durch Paraffin isolirte Wippe, durch welche schnell hintereinander die Electrodenpaare $E_1 E_2$ wie $E_3 E_4$ mit den Polen der Säule und den die Schwingungen zuleitenden Drähten D und D_1 verbunden werden können. Die unteren Electroden E_2 und E_4 communicirten stets mit dem positiven Pole der Säule. Das Doppelrohr R wurde zunächst vollständig vom Lichte abgeschlossen. Regulirt man nun durch Verschieben der Platten Q_1 und Q_2 (vgl. Fig. 4) die Schwingungen so, dass sie zwischen E_2 und E_1 (über dem Quecksilber) nicht mehr übergehen, so findet man beim Umlegen der Wippe, dass sie zwischen E_3 und E_4 (über dem Alkalimetall) wieder auftreten. Schon im Dunkeln ist demnach der Widerstand der letzteren Strecke kleiner als der der ersteren. Bringt man nun durch weitere Annäherung von Q_1 und Q_2 die Schwingungen im Dunkeln auch über der Alkalimetallfläche zum Erlöschen, so setzen sie sofort wieder ein, sobald eine Spur von Licht eintritt. Auch hier kann die Einstellung so empfindlich gewählt werden, dass im verdunkelten Zimmer das Licht einer mehrere Meter entfernten Kerze die Entladung auslöst. Auf die Strecke $E_1 E_2$ ist das Licht ohne Wirkung.

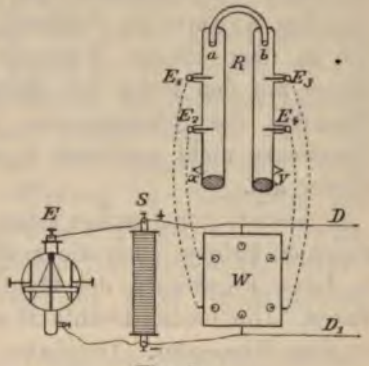


Fig. 7.

Wir ersehen zugleich aus diesem Versuche, dass die Verminderung des Widerstandes einer Gasstrecke bei Gegenwart von Alkalimetallen nicht wohl auf die Absorption der letzten Spuren von Sauerstoff zurückzuführen ist, da man annehmen darf, dass nach Verlauf mehrerer Wochen, die zwischen der Anfertigung des Apparates und den letzten Versuchen lagen, der Sauerstoff aus beiden Röhrenhälften gleichmässig verschwunden sein wird.

Um festzustellen, ob, wie wir schon früher [1]) vermutheten, dass nach der Methode des Hrn. Warburg electrolytisch in Vacuumröhren eingeführte Natrium ebenfalls gegen Licht empfindlich ist, untersuchten wir ein Exemplar einer solchen, die nach der Vorschrift des Hrn. Zehnder von dem Mechaniker Kramer in Freiburg verfertigt ist. Verbanden wir, wie in dem vorigen Versuche, irgend zwei Electroden der Röhre mit den Polen der Säule und den Drähten $D_1 D_2$ und dämpften die Schwingungen so, dass sie im Dunkeln die Gasstrecke nicht passirten, so traten sie sofort bei Belichtung wieder auf.

Anstatt der Lecher'schen Anordnung benutzten wir mit gleichem Erfolge auch die beiden Hertz'schen Parabolspiegel, in deren Focallinien der Oscillator und Resonator aufgestellt waren. Die beiden Drähte D und D_1 (vgl. Fig. 7) führten nun zu dem Resonator. Oscillator und Spiegel waren nach einer neueren Vorschrift von Hrn. A. Righi [2]) construirt, welche erlaubt ihre Dimensionen zugleich mit der Länge der erregten electrischen Wellen erheblich zu verkleinern. Der Resonator bestand aus einem auf einem Siegellackstücke befestigten, in der Mitte durch einen schmalen Spalt durchschnittenen Streifen Kupferblechs, dessen geeignetste Länge und Breite durch den Versuch bestimmt war. Die Drähte D und D_1 waren mit den Rändern des Spaltes verlöthet. (Es ist uns im übrigen nicht gelungen, mittels eines solchen Resonators in Verbindung mit einer Trockensäule und einer lichtelectrischen Zelle die Empfindlichkeit zu erzielen, die man mit den nach Hrn. Righis Vorschrift hergestellten Resonatoren aus Silberspiegelstreifen erreicht.)

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **41.** p. 165. 1890.
2) A. Righi, R. R. Acc. dei Lincei (5) **2.** I. Sem. p. 333. 1893.

Wir halten es für möglich, dass bei der von Hrn. Zehnder getroffenen Versuchsanordnung das zerstreute Tageslicht oder künstliche Beleuchtung dazu beiträgt, seine Methode zur Demonstration der Hertz'schen Strahlen electrischer Kraft so sicher wirkend zu machen. Da uns eine Accumulatorenbatterie der erforderlichen Stärke nicht zur Verfügung steht, konnten wir die Probe nicht anstellen.

Sind auch sehr schwache Lichtreize ausreichend, eine Gasentladung bei Gegenwart von Alkalimetallen auszulösen, so darf man doch noch nicht so weit gehen, die in diesem Falle überhaupt geringe Festigkeit des Gases gegen electrische Potentialdifferenzen allein auf Lichtwirkung zurückzuführen.

Wir haben uns durch sorgfältigen Abschluss lichtelectrischer Zellen davon überzeugt, dass auch ohne Belichtung die Potentialdifferenz auffallend gering ist, bei welcher von der Alkalimetallkathode aus der Durchgang des Stromes spontan erfolgt. Ist einmal eine Entladung eingetreten, so wird nun das durch sie erregte Licht den Kathodenwiderstand noch weiter verkleinern. Ob diese Wirkung zur Erklärung der geringen Werthe des Kathodengefälles beitragen kann, die Hr. Warburg bei Gegenwart metallischen Natriums in Geissler'schen Röhren fand, dürfte vielleicht einer Untersuchung werth sein.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen sollte die Trockensäule in Verbindung mit dem Electroskope zunächst nur die Rolle eines empfindlichen Anzeigers für das Auftreten electrischer Schwingungen in der Gasstrecke spielen. Schwer controlirbar bleibt indessen, wie schon angedeutet wurde, der Einfluss, den das von ihr an der Kathode erzeugte Potentialgefälle im Beginn des Entladungsvorganges ausüben konnte.

Es schien uns daher von besonderem Interesse festzustellen, ob auch ohne Einführung eines constanten electrischen Druckes die schnell wechselnden Potentialschwankungen der electrischen Schwingungen in einseitiger Richtung aus einer belichteten Alkalimetallfläche austreten würden. Es war nämlich zu erwarten, dass die Zelle wie ein Ventil wirken müsse, da nur in *der* Phase der Schwingung das Gas den Durchgang erlaubt, in welcher die Alkalimetallfläche mit negativer Electricität bedeckt ist. (Von der durch Sublimation des Kathodenmetalles

an der Anode verursachten geringen entgegengesetzten Wirkung der Zelle sehen wir hier ab.) Man hat nur dafür zu sorgen, dass die freie positive Electricität, welche auf dem mit der Alkalimetallfläche verbundenem Leitersystem zurückbleiben würde, zur Erde abfliessen kann.

Die Einrichtung des Versuches war folgende. Einer der beiden Paralleldrähte L und L' des Lecher'schen Apparates (Fig. 4) war wie die Brücke B mit der Gasleitung des Hauses verbunden. Von dem (früher an der Platte P befestigten) Ende des anderen führte ein Leitungsdraht zu der einen Electrode, etwa der Alkalimetallfläche, der in einen Dunkelkasten aufgestellten lichtelectrischen Zelle. Die zweite Electrode der letzteren stand mit dem einen Ende der Windungen unseres im vorigen genannten Galvanometers in Verbindung, deren anderes Ende wieder in die Gasleitung mündete. Wurden nun die Schwingungen erregt, so beobachteten wir bei grösserer Amplitude derselben schon im Dunkeln am Galvanometer einen Strom [1]), der in der Zelle gegen die Alkalimetallfläche floss, seine Intensität wurde bei Belichtung durch Tages- oder Lampenlicht deutlich gesteigert. Durch Verkleinerung der Erregerfunken und Verschieben der Brücke kann man erreichen, dass die Schwingungen im Dunkeln fast gar nicht mehr durch die Zelle gehen; die Galvanometernadel steht ruhig oder führt kleine Schwankungen im Betrage von 1 bis 6 Scalentheilen aus; bei Zutritt des Lichtes nimmt sie sofort eine stetige Ablenkung (von über 100 Scalentheilen) an. Stets ist der Strom gegen die Alkalimetallfläche gerichtet.

Vertauschung der beiden Drähte L und L' ändert, wie erwartet werden musste, die Erscheinung nicht.

Der Versuch zeigt, dass die sehr kurzen Zeiträume, in welcher die empfindliche Electrode während der Schwingungen mit negativer Electricität geladen ist, für das Zustandekommen der lichtelectrischen Wirkung ausreichen.

---

1) Solche Ventilwirkungen evacuirter Röhen mit ungleichartigen Electroden gegenüber electrischen Schwingungen haben auch E. Wiedemann und Ebert bemerkt. Sitzungsber. der phys.-med. Societät zu Erlangen. September, p. 13. December 1891.

IV. Ueber die lichtelectrische Empfindlichkeit von Flussspathvarietäten.

Wie wir vor einiger Zeit mittheilten [1]), gehören Flussspathstücke mit frischen Bruchflächen zu denjenigen Körpern, die bei Bestrahlung durch Tages- und Sonnenlicht negative Electricität von ihrer Oberfläche entweichen lassen. Diese Fähigkeit ist indessen nicht für alle Flussspatharten gleich, es schien vielmehr ein Zusammenhang mit der Färbung in der Weise zu bestehen, dass die am dunkelsten, (blau oder grün) gefärbten Varietäten am lichtempfindlichsten wären. Wir haben desshalb 13 von verschiedenen Fundorten stammende nach Structur und Farbe stark abweichende Proben dem Versuche unterworfen. Das frisch gepulverte Mineral befand sich dabei in einer flachen Eisenschale, die mit einem Thomson'schen Quadrantelectrometer in Verbindung stand, unmittelbar darüber, durch eine etwa 5 mm dicke Luftschicht getrennt, war ein Drahtnetz gespannt, dass durch eine Trockenbatterie auf einem Potentiale von 100 Volt erhalten wurde. Eisenschale und Drahtnetz waren von einem Kasten eingeschlossen, in den das Sonnenlicht durch eine klare Gypsplatte eintrat. (In Betreff näherer Einzelheiten der Versuchsanordnung vgl. die citirte Abhandlung). Die in 10″ erzielten Ausschläge des Electrometers bei gleicher Lichtintensität geben ein Maass für die Lichtempfindlichkeit der Substanz.

Wir stellen die so erhaltenen Resultate zusammen:

13. August 1892. 1 bis $2^1/_4$ p. Wolkenloser Himmel. Sonnenlicht.

Fundort.	Farbe.	Ausschlag des Electrom. i. 10″	Bemerkungen.
Oudalen (Norwegen)	dunkelviolett	800	derb
Wölsendorf (Bayern)	„	630	„
Bösenbrunn (Sachsen)	hellgrün	468	Krystall
Zinnwald (Sachsen)	dunkelviolett	408	derb
Rauris (Salzburg)	grünblau	338	Krystall
Freiberg (Sachsen)	blau	225	kleine Krystalle
Weardale (Cumberland)	grün	193	Krystall. Blau fluorescirend.
Devonshire	dunkelviolett	177	kleine Krystalle
St. Gotthard	rosenroth	154	Krystallfragmente
Matlock (Derbyshire)	grünlichweiss	112	derb, schwer von der Gangart zu trennen.
Sarnthal (bei Bozen)	farblos	59	Krystall (nicht fluoresc.)
Derbyshire (England)	farblos	31	Krystall (blau fluoresc.)
Annaberg (Sachsen)	gelb	4	kleine Krystalle

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **44.** p. 722. 1891.

Die Tabelle lässt erkennen, dass die lichtelectrische Zerstreuung an pulverisirtem Fluorit im allgemeinen mit der Intensität der blauvioletten oder grünen Färbung zunimmt. Auch die von Hrn. Hankel entdeckten, auf den Flächen natürlicher Flussspathkrystalle durch Belichtung entstehenden electrischen Spannungen sind in derselben Art von der Farbe der Substanz abhängig.[1])

V. Resultate.

Die Ergebnisse der vorstehenden vier Mittheilungen lassen sich ihrem wesentlichen Inhalte nach so zusammenfassen:

1. Die drei Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium haben farbigem Lichte gegenüber verschiedene lichtelectrische Empfindlichkeit. Ordnet man sie nach ihrer Empfindlichkeit gegen Licht grösserer Wellenlänge, so erhält man die Reihenfolge Rb, Na, K.

Rubidium ist bei Bestrahlung durch weisses Licht den beiden anderen Metallen ebenfalls weit überlegen.

2. Bei Bestrahlung der ebenen Fläche einer Alkalimetallkathode durch polarisirtes Licht wird die Stromintensität am grössten gefunden, wenn die Polarisationsebene zu der Einfallsebene senkrecht steht, am kleinsten, wenn sie mit ihr zusammenfällt.

3. Electrische Schwingungen von sehr kleiner Periode, wie sie durch einen Hertz'schen Oscillator geliefert werden, sind bei Gegenwart von Alkalimetallen auf ein verdünntes Gas durch Belichtung übertragbar, mag dabei das Gas einer constanten electrischen Spannung ausgesetzt sein oder nicht.

4. Die lichtelectrische Zerstreuung von pulverisirtem Flussspathe aus ist von der Färbung des Minerals in der Art abhängig, dass die am tiefsten blauviolett oder grün gefärbten Varietäten die lichtempfindlichsten sind.

Wolfenbüttel, im März 1894.

---

1) W. E. Hankel, Abh. d. k. sächsischen Akad. **12.** Nr. 3. p. 72. 1879.

2. *Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Electricität durch schlechtleitende Flüssigkeiten; von O. Lehmann.*

Bei Electrolyse gutleitender Flüssigkeiten zeigen sich bekanntlich Aenderungen nur in der Nähe der Electroden. Auch bei schlechtleitenden sind (abgesehen von convectiven Strömungen und electrischer Endosmose) Aenderungen im Innern meines Wissens nicht beobachtet worden. Im Gegensatz hierzu fand ich beim Durchgang der Electricität durch verschiedenartige schlechtleitende Lösungen, insbesondere von Anilinfarbstoffen, stetig und rasch von den Electroden aus bis zur Mitte fortschreitende Aenderungen und schliesslich Bildung eines Niederschlags in der Mitte der Flüssigkeit oder wenigstens zwischen den Electroden. Am leichtesten beobachtet man die Erscheinungen mit Hülfe des Mikroskops mittels einer früher[1]) beschriebenen Einrichtung.

Leitet man beispielsweise einen Strom von ca. 70 Volt Spannung durch eine Lösung von Congoroth in Wasser, so bildet sich um beide Electroden ein ziemlich scharf abgegrenzter Hof und zwar an der Anode von schön blauer Farbe, an der Kathode etwas blasser gefärbt als die übrige Lösung, aber durch einen dunkleren Umriss deutlich gegen dieselbe abgegrenzt (Fig. 1). Die beiden Höfe erweitern sich rasch und treffen schliesslich in der Mitte zusammen. Sobald dies geschieht, entsteht dort plötzlich ein *dunkelblauer Farbstoffniederschlag* gegen die Anode zu, während gegen die Kathode hin sich die Lösung *entfärbt* und zwar beides nur in einer schmalen Zone, da wo das Zusammentreffen stattfand, während die übrige Lösung unverändert bleibt (Fig. 2). Gleichzeitig geräth da, wo die dunkelblaue und farblose Schicht zusammenstossen, die Flüssigkeit in heftig wallende Bewegung, während

1) O. Lehmann, Molecularphysik **1.** p. 834. 1888.

die übrigen Theile in völliger Ruhe verharren. Zum Auftreten der Höfe genügt schon die Spannung eines einzelnen Accumulators, doch findet das Fortschreiten um so rascher statt, je höher die Spannung. Bei zu hoher Spannung wird durch die massenhaft an den Electroden auftretenden Gasblasen die Beobachtung gestört.

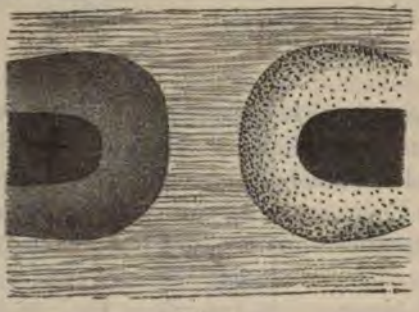


Fig. 1.

Bequemer gestaltet sich die Beobachtung, wenn man die Lösung durch Zusatz von Gelatine, Zucker oder Glycerin verdickt. Man kann sich dabei leicht überzeugen, dass das Fortschreiten der Höfe nicht von einer Strömung der Flüssigkeit bedingt ist, denn selbst bei sehr rascher Wanderung bleiben eingestreute Staubtheilchen und Luftbläschen fast völlig in Ruhe, es kann sich also nur um eine rasch fortschreitende Aenderung der Constitution der Flüssigkeit handeln. Gleichzeitig kann man wahrnehmen, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Höfe mit der Zähigkeit der Lösung in umgekehrtem Verhältniss steht. Will man in sehr zähen Lösungen das Fortwandern beobachten, so muss die Spannung entsprechend erhöht werden. Die Umrisse der Höfe gestalten sich dann zackig und die Zertheilung wird um so feiner, je höher die Spannung anwächst. Durch Lösung des Farbstoffs in Glycerin und Sättigung der Lösung mit Zucker in der Wärme kann man so zähe Lösungen herstellen, dass selbst bei 10000 Volt

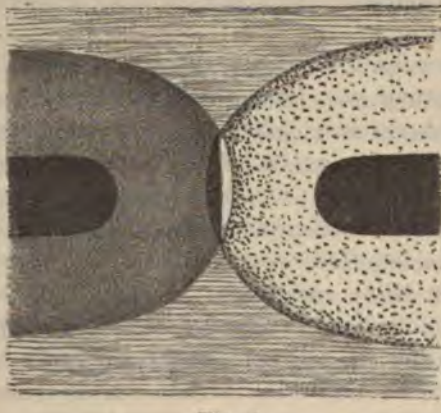


Fig. 2.

Spannung die Ausbreitungsgeschwindigkeit nicht grösser ist, als bei wässeriger Lösung bei wenig Volt Spannung.

Was nun die Erklärung der Erscheinung betrifft, so könnte man zunächst an eine Art electrischer Endosmose in der capillaren Schicht zwischen Objectträger und Deckglas des Mikroskops denken, doch widerspricht dem der Umstand, dass keine Bewegung der Flüssigkeit selbst, sondern nur fortschreitende Aenderung der Farbe sichtbar ist. Man kann sich auch leicht davon überzeugen, dass die Wanderung ganz ebenso bei Abwesenheit der Gefässwände stattfindet, indem man etwa, wie bei gewöhnlicher Demonstration der Electrolyse, zwei drahtförmige Platinelectroden in einen grösseren mit der Lösung gefüllten Glastrog einsenkt. Ist das Lösungsmittel Wasser, so wird allerdings bald durch die Strömungen infolge der Erwärmung der Lösung durch den Strom die regelmässige Ausbreitung der Höfe gestört, man kann aber diese Strömungen verhindern, wenn man der Lösung soviel Gelatine zusetzt, dass sie zu einer lockeren Gallerte erstarrt. Auch in einem völlig freien, nicht in ein Gefäss eingeschlossenen gefärbten Gelatineblock kann man die Wanderung der Höfe und die Bildung des Niederschlags beim Zusammentreffen bei beliebig grossem Abstand der Electroden ohne Vergrösserungsglas beobachten. Bei einer sehr lockeren Gallerte und 90 mm Abstand der Electroden trafen sich beispielsweise die Höfe nahe in der Mitte des Electrodenabstandes 10 Minuten nach Beginn der Durchleitung des Stromes. An der Stelle, wo sie sich begegneten, trat alsbald die Bildung eines Niederschlags unter gleichzeitiger heftiger Bewegung im Innern der Masse ein, schliesslich aber löste sich der Niederschlag wieder auf und infolge der starken Erhitzung an der betreffenden Stelle wurde die Gelatine dort flüssig. Mittels eines eingeführten Thermometers gemessen, ergab sich die Temperatur der Gelatine zwischen Electroden und Mitte constant zu 24°, in der Mitte selbst, d. h. in der schmalen Zone, wo sich die Höfe begegneten, betrug dagegen die Temperatur 32°, was ohne weiteres erklärt, dass dort die Masse zum Schmelzen kam.

Die lebhaften Bewegungen, sowie die auffallende Temperaturerhöhung in der Mitte der Masse lassen erkennen, dass dort der grösste Theil der Stromarbeit geleistet wird,

somit dort ein relativ hohes Potentialgefälle vorhanden sein muss.

Einen Anhaltspunkt für die Erklärung der Erscheinung bieten die Farbenänderungen, welche darauf hinweisen, dass die an den Electroden auftretenden Zersetzungsproducte (insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff) die Bildung der Höfe bedingen. Die Ausbreitung der Grenzen lässt also darauf schliessen, dass diese Zersetzungsproducte in der Flüssigkeit in der Richtung der Stromlinien mit relativ grosser Geschwindigkeit diffundiren, und das Auftreten des hohen Potentialgefälles an der Grenze der Höfe beweist, dass die diffundirenden Theilchen starke electrische Ladungen mit sich führen, welche von gleicher Art sind wie die der Electroden, von welchen sie ausgehen. Hiernach kann man sich folgende Ansicht über die Natur der Erscheinung bilden. Die an den Electroden frei werdenden Molecüle der Zersetzungsproducte werden durch Berührung mit den Electroden gleichnamig electrisch und bewegen sich dem in der Flüssigkeit herrschenden Potentialgefälle entsprechend längs den Kraftlinien aufeinander zu, bis sie auf Molecüle treffen, von welchen sie chemisch gebunden werden. Neue Molecüle der Zersetzungsproducte dringen nach und gelangen in grössere Entfernung von den Electroden, bis sie ebenfalls gebunden werden. So wird in der Nähe der Electroden auf immer grösseren Abstand hin die Lösung chemisch verändert werden, also andere Farbe aufweisen, es entstehen die immer weiter sich ausbreitenden Höfe. Treffen die Grenzen derselben aufeinander, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie wenn die Electroden sehr nahe zusammengeschoben werden, d. h. es erfolgt convective Ausgleichung der electrischen Ladungen durch wirbelnde Strömungen in der Flüssigkeit.

Fig. 3.

Die Beobachtung der Natur der Strömungen scheint in der That diese Ansicht zu bestätigen. Die Fig. 3 zeigt den Verlauf derselben, bevor sie durch Bildung des Farbstoff-

niederschlages gestört sind. Jede der beiden electrischen Flächen nimmt wellenartige Form an, die Kämme der Wellen schärfen sich immer mehr zu und entsenden Flüssigkeitsstrahlen in die entsprechenden Höhlungen der gegenüberstehenden Fläche. Dabei findet einestheils eine Neutralisation der entgegengesetzten chemischen Aenderungen der beiden Flüssigkeitshälften und Rückbildung des ursprünglichen Farbstoffes unter Freiwerden von Wärme, gleichzeitig aber eine Trennung der electrischen Farbstofftheilchen von der entgegengesetzt electrischen Lösung statt, sodass sich die Farbstofftheilchen gegen die Anode zu als Niederschlag anhäufen, während das farblose Lösungsmittel die andere Hälfte der Mischzone einnimmt.

Wenn nun in obigem ausschliesslich von Lösungen von Kongoroth gesprochen wurde, so ist dies nicht so aufzufassen, als ob nur diese Lösungen die Erscheinung zeigten. Die Prüfung einer grossen Anzahl anderer Lösungen ergab ganz übereinstimmende Resultate, zuweilen mit sehr interessanten Einzelheiten. Besonders schön verhielten sich folgende gelatinehaltige wässerige Lösungen, wobei die Farben der von den Electroden ausgehenden Höfe in Klammern beigefügt sind: *Marineblau* (blau-violett), *Saffranin* (roth-violett), *Chrysoidin* (rothgelb-braungelb), *Tropäolin* (violett-rothgelb), *Bordeauxroth* (ziegelroth-blau), *Eosin* (gelb-bläulichroth), *Malachitgrün* (farblos-blaugrün). In allen Fällen gelingen die Versuche auch in grossem Maassstabe.

Wurde in eine auf einer Glasplatte ausgebreitete nur wenige Millimeter hohe, mit Malachitgrün gefärbte Gelatineschicht an zwei um 90 mm entfernten Punkten ein Strom von 70 Volt Spannung eingeleitet, so bildeten sich um beide Electroden hügelartige Erhöhungen der Gelatine, welche entsprechend dem Wandern der Höfe im Innern der Masse an Ausdehnung zunahmen und sich nach 30 Minuten in 55 mm Entfernung von der Anode begegneten. Die Umgrenzung des Hügels um die Anode war vollkommen rund, die Farbe desselben blaugrün, die Anschwellung um die negative Electrode war farblos und zeigte strahlige Ausläufer, an die Form einer positiven Lichtenberg'schen Figur erinnernd. Beim Zusammentreffen der beiden Anschwellungen entstand alsbald ein dunkelgrüner Niederschlag gegen die Seite der Kathode hin, eine

schmale farblose Zone nach der Seite der Anode. Ueber dem dunkelgrünen Niederschlag stieg die Gelatine in die Höhe, als würde derselbe stark gegen die Kathode hingezogen, die farblose Zone dagegen vertiefte sich immer mehr und verschwand schliesslich völlig, sodass die Glasplatte blossgelegt und der Strom unterbrochen wurde. Diese Quellungserscheinungen der Gelatine stehen jedenfalls mit den chemischen Aenderungen der Flüssigkeit in Zusammenhang und zeigen sich in gleicher Weise auch bei Anwendung anderer Farbstoffe. Sie erinnern an Versuche von E. du Bois-Reymond an geronnenem Eiweiss, welche bisher noch nicht näher erklärt sind.

Ausser den angegebenen wurden noch zahlreiche andere Lösungen mit bald mehr bald weniger gutem Erfolge untersucht. Zum Studium der Wirbelbewegungen beim Zusammentreffen der Höfe eignete sich besonders eine mit Zucker versetzte Lösung von Methylviolett. Als Verdickungsmittel wurden statt Gelatine, Zucker und Glycerin, auch arabischer Gummi, Dextrin, Gerstenzucker, Inulin, Emulsin und Stärkekleister, theilweise ebenfalls mit gutem Erfolge gebraucht.

Auch das Wasser kann durch andere Lösungsmittel ersetzt werden. Sehr schön gestalten sich z. B. Versuche mit Lösungen von Kongoroth mit Glycerin, Methylenblau in Propylalkohol, Phenylblau in Chinolin (gelb-violett) und Methylenblau in Anilin (mit etwas Alkohol). Ob auch farblose Lösungen die Erscheinung zeigen, ist schwer zu constatiren, da sich eben das Wandern der Höfe nur durch die Farbenänderung, nicht durch Schlierenbildung u. dgl. kundgiebt. Bei Lösungen, in welche feine Stäubchen eingestreut sind, beobachtet man öfters da, wo die Grenze eines Hofes über solche Theilchen wegschreitet, eine ruckweise Bewegung derselben, als würden sie von dem herankommenden Hofe angezogen und verhielten sich dann wieder ruhig. Durch solche Bewegung eingestreuter feiner Partikelchen von Lampenschwarz oder Inulin konnte ich z. B. ein Fortschreiten der Höfe und das Eintreten von Wirbelbewegungen beim Zusammentreffen in einer wässerigen Lösung von Amygdalin erkennen.

Erfüllt man eine Flüssigkeit mit zahlreichen feinen Partikelchen, so kann man das Wandern der Höfe durch Aenderung ihrer Vertheilungsdichtigkeit fast ebensogut beobachten wie bei

Anwendung von Farbstoffen. Besonders gut eignet sich zu diesem Zwecke die im Handel zu beziehende flüssige chinesische Tusche (von E. Wolff & Son), stark mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Zucker oder Glycerin etwas verdickt. Diese (Pseudo-)Lösung ist gegen manche fremde Zusätze äusserst empfindlich; schon Spuren von Salzen, Farbstoffen etc. veranlassen, dass sich die Kohle in Form von Flocken (gewöhnlich gemeinschaftlich mit dem die Sedimentation hervorrufenden Körper) niederschlägt, während andere Stoffe selbst in grösster Concentration auf die Vertheilung der Kohlepartikelchen ohne Einfluss sind. Vermuthlich ist es diese Eigenschaft der flüssigen Tusche, welche sie zur Erkennung des Fortschreitens der Höfe besonders geeignet macht. In Uebereinstimmung hiermit steht, dass Verdickungsmittel, wie Zucker, Glycerin etc., welche die Sedimentation hindern, auch die electrische Sedimentation erschweren können. Ausser Tusche eignen sich auch verschiedene andere im Handel zu beziehende Tuben-Farben, wie Gummigutt, Carmin, Berlinerblau u. s. w. Doch compliciren sich die Erscheinungen durch die bekannte Wanderung solcher Pulver nach dem einen Pol, die Anordnung der Theilchen in die Richtung der Kraftlinien und die Agglomeration zu kleinen Häufchen, welche sich als secundäre Electroden verhalten. Besonders schön zeigen sich diese Phänomene bei den von Th. Günzberg in Würzburg zu beziehenden Tuschirfarben, speciell Tusche, Berlinerblau, Cadmiumgelb, Crimsonlack und Florentinerlack, zertheilt in Acetal. Die Wanderung der Pulver lässt auch sehr schön bei mikroskopischer Beobachtung die Art der Bewegung der Flüssigkeit bei convectiver Entladung erkennen, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

Karlsruhe, 2. April 1894.

3. *Ueber Villari's kritischen Punkt beim Nickel; von Adolf Heydweiller.*[1])

Einleitung. In Bezug auf die Wechselbeziehungen zwischen elastischen und magnetischen Eigenschaften haben die bisherigen Untersuchungen charakteristische Unterschiede zwischen den Metallen Eisen und Nickel ergeben (Kobalt ist weniger untersucht, steht aber im allgemeinen zwischen beiden.)

Hierher[2]) gehören in erster Linie die Aenderungen der longitudinalen Magnetisirung durch ebenso gerichtete Zug- und Druckkräfte; ferner die neuerdings namentlich durch G. Wiedemann[3]), Nagaoka[4]) und Zehnder[5]) eingehend untersuchten Wirkungen der Torsion auf die longitudinale und Circularmagnetisirung (Torsionsströme). Diese letzteren Erscheinungen lassen sich auf die ersteren zurückführen unter Beachtung des Umstandes, dass mit der Torsion eine Dehnung in der einen, eine Compression in der dazu senkrechten Richtung verbunden ist, und so liegt der Hauptunterschied zwischen Eisen und Nickel darin, dass ersteres bei nicht zu starker Magnetisirung durch kleine Zugkräfte eine Vermehrung, durch kleine Druckkräfte eine Verminderung seines magnetischen Momentes in der Richtung der elastischen Kraft erfährt. Bei grösseren Zug- und Druckkräften kehrt sich die Wirkung um, während eine gewisse, von der Stärke der Magnetisirung abhängige Kraft keine Aenderung des magnetischen Momentes ergiebt. Die Vermehrung des Magnetismus durch Zugkräfte

1) Vorläufige Mittheilung: Sitzungsber. der Würzb. phys.-med. Ges. vom 11. März 1893; vgl. Phil. Mag. (5) **35.** p. 469. 1893; Beibl. **17.** p. 1095. 1893.

2) Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der bezüglichen Erscheinungen findet man bei Ewing, „Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen", deutsch von Holborn und Lindeck. 1892.

3) G. Wiedemann, Wied. Ann. **27.** p. 376. 1886.

4) Nagaoka, Phil. Mag. (5) **29.** p. 123. 1890; Beibl. **13.** p. 189, 190, 1014. 1889; **15.** p. 53. 1891.

5) Zehnder, Wied. Ann. **41.** p. 210. 1890.

ist zuerst von Hrn. Villari[1]) beobachtet worden. Die Curve, welche die Abhängigkeit der Magnetisirungsstärke des Eisens von einer in der Richtung der Magnetisirung wirkenden Zugkraft darstellt, steigt also zunächst an bis zu einem Maximum, um dann bei stärkeren Zugkräften bis unter den Anfangswerth zu sinken; den Punkt, in welchem sie diesen Anfangswerth erreicht, nennt man Villari's kritischen Punkt.[2]).

Beim Nickel ist ein derartiger kritischer Punkt bisher nicht beobachtet worden; vielmehr hat man bei diesem, ebenso wie bei stark magnetisirtem Eisen, immer eine Abnahme der longitudinalen Magnetisirung durch Zugkräfte, eine Zunahme durch Druckkräfte festgestellt.[3])

Die beim Eisen beobachteten Erscheinungen sind in guter Uebereinstimmung mit Hrn. Ewing's Darstellung von Wilhelm Weber's Theorie der Molecularmagnete.

Hiernach soll der jeweilige Gleichgewichtszustand der gruppenweise angeordneten Molecularmagnete lediglich durch ihre gegenseitigen *magnetischen* Wirkungen, neben den äusseren magnetischen Kräften bedingt, dagegen unbeeinflusst sein von Richt- oder Reibungskräften nichtmagnetischer Natur. Innerhalb jeder Gruppe von Molecularmagneten sind mehrere Gleichgewichtszustände möglich, und unter Einwirkung einer äusseren magnetischen Kraft von gewisser Grösse findet ein Uebergang (Umkippen) einzelner Gruppen aus der einen Gleichgewichtslage in eine zweite, in der sie ein bedeutend grösseres magnetisches Gesammtmoment besitzen, statt. So erklärt sich das starke Ansteigen der Magnetisirungscurve bei einer bestimmten Grösse der magnetisirenden Kraft.

Die Wirkung einer Zugkraft ist nun vielleicht so zu denken, dass sie das Umkippen der Gruppen aus der ersten in die zweite Gleichgewichtslage befördert, dagegen infolge der

---

1) Villari, Pogg. Ann. **126.** p. 87. 1865.

2) Er wird auch in anderer, nicht wesentlich verschiedener Weise definirt als der Punkt, in welchem die Magnetisirungscurve für eine gegebene Belastung diejenige für die Belastung Null schneidet. Keine dieser Definitionen gibt eine eindeutige Bestimmung des Punktes, wegen der von Hrn. Ewing als Hysteresis bezeichneten Nachwirkungserscheinungen.

3) Vgl. Ewing, l. c. Kap. 9.

mechanischen Deformation das magnetische Moment jeder Gruppe in der zweiten Gleichgewichtslage vermindert. Solange also noch eine grössere Anzahl von Gruppen in der ersten Gleichgewichtslage vorhanden ist, d. h. bei nicht zu grosser magnetisirender Kraft, wird die Zugkraft den Gesammtmagnetismus vermehren können, während bei grösserer magnetischer Kraft, wenn die Mehrzahl der Gruppen bereits umgekippt ist, die verkleinerende Wirkung überwiegt.

Dieser Deutung der Erscheinung würde indessen der zwischen dem Verhalten von Eisen und Nickel gefundene Unterschied widersprechen, wenn derselbe wirklich ein qualitativer wäre, wenn Nickel auch bei den schwächsten Magnetisirungen keine Umkehr der Zugwirkung oder keinen Villari'schen kritischen Punkt aufwiese.

Die nachfolgend mitgetheilten Versuche zeigen aber, dass ein solcher qualitativer Unterschied nicht besteht, dass vielmehr das Nickel sich dem Eisen völlig analog verhält, und die Verschiedenheit lediglich eine quantitative ist, insofern das Verschwinden der Villari'schen Wirkung beim Nickel bereits bei viel geringerer Magnetisirungsstärke eintritt, als beim Eisen.[1])

Versuchsanordnung. Da es sich bei den Versuchen darum handelte, die Aenderungen sehr kleiner magnetischer Momente zu bestimmen, war eine sehr empfindliche Anordnung erforderlich. Mit der galvanischen Methode war dieselbe nicht zu erreichen, wohl aber führte die magnetometrische unter Benutzung eines astatischen Nadelsystems von geringer Richtkraft zum Ziel.

Nachdem bereits eine Anzahl von Vorversuchen, die noch im Würzburger physikalischen Institut angestellt waren, das Vorhandensein von Villari's kritischem Punkt beim Nickel ergeben hatten, wurde bei den im Folgenden mitgetheilten Versuchen die nachstehende verbesserte Anordnung angewendet.

Als astatisches Nadelsystem wurden zwei Ringmagnete in 11 cm Abstand voneinander benutzt; der zu untersuchende

1) Die von Hrn. Tomlinson (Phil. Mag. (5) **29.** p. 394. 1890) beobachtete Umkehrung der Zugwirkung auf den temporären Magnetismus des Nickels bei starker Magnetisirung entspricht nicht der Villari'schen Wirkung, sondern bezieht sich auf ganz andere Verhältnisse.

Nickeldraht wurde in verticaler Lage in 4,7 cm Abstand von der Drehungsaxe der Magnete befestigt; sein unteres Ende war unter Vermittelung eines dünnwandigen Kupferröhrchens mit einem gleichdicken Kupferdraht verlöthet und dieser durch eine Klemmschraube mit einem festen, unabhängig vom Magnetometer aufgestellten Stative verbunden. Der Draht war von einer engen Glasröhre umgeben und konnte mit dieser in einer weiteren ohne merklichen seitlichen Spielraum leicht vertical gleiten. Diese zweite Glasröhre von 50 cm Länge, auf welche eine Magnetisirungsspule von 400 Windungen aufgewickelt war, wurde durch ein mit dem Magnetometer auf gemeinsamer Steinunterlage befestigtes Stativ gehalten; der Draht war so gegen seitliche Verschiebungen gut gesichert.

Sein unteres Ende befand sich etwa auf der Höhe der oberen Magnetnadel ganz im Innern der 0,7 cm weiten Magnetisirungsspule, etwa 7 cm vom Ende der letzteren, also in sehr gleichförmigem Magnetfelde; es war leicht die Höhe so zu regeln, dass die Ablenkung der Magnetnadeln ein Maximum und durch kleine Verticalverschiebungen des Drahtes nicht geändert wurde; 0,5 cm Verschiebung bewirkten immer nur eine Aenderung des Ausschlages um wenige Procente.

Das obere die Magnetisirungsspule etwas überragende Ende des Drahtes war mit dem einen Ende eines 52 cm langen Messinghebels verbunden, auf dessen beiden Armen zwei Bleigewichte[1]) von je etwa 2 kg auf Rollen leicht verschiebbar waren; man konnte so allmählich und ohne erhebliche Erschütterung bis zu 3,9 bez. 2,7 kg zu steigernde Zug- und Druckkräfte auf den Draht wirken lassen; bei stärkeren Druckkräften verbog sich der Draht leicht an dem oberen herausragenden Ende.

Die Magnetisirung des verticalen Drahtes war ja allerdings keine rein longitudinale wegen der erdmagnetischen Horizontalcomponente; indessen war die Wirkung des geringen transversalen magnetischen Momentes hier ganz zu vernachlässigen.

Die Ausschläge des astatischen Magnetometers wurden in folgender Weise auf C. G. S.-Einheiten zurückgeführt.

1) Mit Messinggewichten muss man ihres oft beträchtlichen Magnetismus halber vorsichtig sein.

Der Draht wurde im erdmagnetischen Felde unter Erschüttern magnetisirt, der Ausschlag des Magnetometers gemessen, das letztere dann fortgenommen und durch ein anderes mit einfacher Magnetnadel in 30 cm Abstand vom Drahte ersetzt; aus dem Ausschlag desselben, dem Scalenabstand, dem Abstand des Drahtes von der Nadel und seinem Polabstand lässt sich dann die Stärke seiner Magnetisirung (das magnetische Moment der Volumeneinheit) in bekannter Weise berechnen.

Diese Bestimmung ergab, dass der Magnetisirungsstärke 1 C. G. S.-Einheit 40 p. Ausschlag des astatischen Nadelsystems bei 1860 p. Scalenabstand entsprachen; sie macht auf keine grosse Genauigkeit Anspruch und kann möglicherweise um 10 Proc. fehlerhaft sein; für den vorliegenden Zweck ist sie ausreichend, da es hier wesentlich nur auf die relativen Werthe ankommt.

Eine Schwierigkeit der Versuche liegt darin, dass es, wie schon Hr. Ewing betonte, ausserordentlich schwer ist, die letzten Spuren remanenten Magnetismus aus dem Nickel zu entfernen. Die Gaugain-Auerbach'sche Methode der allmählich abnehmenden Wechselströme versagt hier ganz, und es ist daher schwierig, bei schwacher Magnetisirung des Nickels einen Zustand zu erreichen, bei dem cyklischen Aenderungen der wirkenden Kräfte auch cyklische Aenderungen des magnetischen Momentes entsprechen. Meist tritt auch nach mehrmaliger Wiederholung des Kreisprocesses immer noch eine dauernde Aenderung des Magnetismus in bestimmtem Sinne auf.

Ich verfuhr so, dass der Draht zunächst im erdmagnetischen Felde in seine Lage gebracht wurde, dann unter Anwendung eines entgegengesetzten Feldes in der Spule und unter Erschüttern soweit wie möglich entmagnetisirt und endlich wieder unter Erschüttern in einem Felde, das stets schwächer war, als das erdmagnetische, frisch magnetisirt wurde.

Die Ströme in der Magnetisirungsspule wurden von einem Accumulator geliefert und waren bei geringer Stärke (unter 0,1 Amp.) sehr constant. Eine Compensation der Wirkung der Magnetisirungsspule auf das Nadelsystem war nicht erforderlich, da sie vermöge ihrer Lage nur eine ganz geringe Wirkung (von einigen Scalentheilen) auf dasselbe ausübte.

Die Nulllage des Magnetometers wurde zu Anfang und nach Beendigung jeder Reihe bestimmt, und die kleinen Aenderungen infolge von Deklinationsschwankungen auf die ganze Reihe gleichmässig vertheilt.

Zur Verwendung kam ein von Desaga in Heidelberg als chemisch rein bezogener Nickeldraht von 0,15 cm Dicke (0,0177 cm^2 Querschnitt) in Stücken von etwa 46 cm Länge von der gleichen Drahtsorte, die Hr. Zehnder bei seinen Eingangs erwähnten Versuchen benutzt hat.

Eine auf 0,6 mm Dicke ausgezogene, dann ausgeglühte Probe dieses Drahtes besitzt das specifische Leitvermögen 7,70 bei 0° (bezogen auf Hg von 0°) und den Temperaturcoefficienten 0,00391 zwischen 5 und 25°. Ungefähr die gleichen Werthe gibt Hr. K. Feussner[1]) für reinen Nickeldraht an, während die von Matthiessen und Vogt[2]), sowie von Dewar und Fleming[3]) für Draht gefundenen Werthe erheblich kleiner sind. Für ganz reines aus Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, hergestelltes Nickel erhielten freilich Dewar und Fleming[4]) einen bedeutend grösseren Temperaturcoefficienten.

Versuche. Im Folgenden werden aus einer grossen Anzahl von Versuchsreihen einige besonders charakteristische mitgetheilt. Zunächst vier Reihen, bei denen die Zugkräfte (Druckkräfte werden als negative Zugkräfte behandelt) continuirlich und cyklisch geändert wurden. Die ersten Spalten enthalten die Gesammtbelastungen und die auf den Quadratmillimeter kommenden in kg, die folgenden die entsprechenden Magnetisirungsstärken in C. G. S. Einheiten, d. h nach dem vorher Bemerkten die durch 40 dividirten Magnetometerausschläge. Die Pfeile neben den Zahlen deuten die Reihenfolge der Beobachtungen an; die fettgedruckten Zahlen die Maxima und Minima der Magnetisirung.

---

1) K. Feussner, Elect. Techn. Ztschr. **13.** p. 99. 1892.
2) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. **118.** p. 431. 1863.
3) Dewar und Fleming, Phil. Mag. (5) **34.** p. 326. 1892.
4) Dewar und Fleming, Phil. Mag. (5) **36.** p. 271. 1893.

Reihe 1.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)					
kg	kg/mm²						
− 1,81	1,02			0,26		0,33	
− 1,51	0,85			0,54	0,31	0,59	0,37
− 0,90	0,51			1,09	0,46		0,51
− 0,30	0,17			1,52	↓ 0,66	1,57	↓ 0,70
0	0		1,06				
+ 0,30	0,17		1,11	1,73	0,95	1,74	0,99
+ 0,90	0,51		↓ 1,31	1,83	1,32	1,83	
+ 1,51	0,85		1,62	1,87	1,63	1,87	
+ 2,11	1,19		1,80	↑ **1,88**	1,80	↑ **1,88**	
+ 2,71	1,53		**1,88**	1,86	**1,88**	1,86	
+ 3,31	1,87		1,87	1,82	1,87	1,83	
+ 3,91	2,21		1,78		1,79		

Reihe 2.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)						
kg	kg/mm²							
−2,71	1,53				3,45		3,93	
−2,41	1,36					**3,38**		**3,60**
−2,11	1,19		3,70		4,09	3,46	4,40	3,77
−1,51	0,85		4,39	3,76	4,58	↓ 3,58	4,90	↓ 3,94
−0,90	0,51		4,65	3,95	4,80	3,84	5,13	4,11
−0,30	0,17		**4,73**	↓ 4,24	**4,95**	4,04	**5,23**	4,52
0	0	2,33						
+0,30	0,17	**2,30**	4,39	4,30	↑ 4,71	4,31	4,91	4,58
+0,90	0,51	↓ 2.56	4,15	4,37	4,51	4,47	↑ 4,71	**4,74**
+1,51	0,85	2,99	↑ 3,96	**4,39**	4,37	**4,54**	4,58	4,72
+2,11	1,19	3,36	3,83	4,32	4,29	4,51	4,46	4,63
+2,71	1,53	3,59	3,71	4,12		4,34		4,44
+3,31	1,87	**3,60**	3,54					4,15
+3,91	2,21	3,37						3,81

Reihe 3.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)						
kg	kg/mm²							
− 1,66	0,94			5,10		5,53		
− 1,36	0,77			4,94	5,10	5,52	5,55	
− 1,05	0,60			**4,84**	5,08	**5,51**	5,55	
− 0,75	0,43			4,97	↓ **5,08**	5,57	↓ **5,54**	
− 0,15	0,09			5,25	5,12	5,79	5,63	
0	0			5,33			5,65	6,20
+ 0,15	0,09			5,34	5,15	**5,84**	5,67	**6,22**
+ 0,75	0,43		4,64	**5,43**	5,19	5,82	5,68	6,20
+ 1,36	0,77		4,69	5,36	5,34	5,76	5,82	6,11
+ 1,96	1,11		↓ 4,71	↑ 5,25	**5,39**	↑ 5,65	**5,83**	↑ 5,98
+ 2,56	1,45		4,89	5,14	5,36	5,53	5,80	5,87
+ 3,16	1,79		**4,94**	5,05	5,33	5,40	5,73	5,73
+ 3,77	2,13		4,94		5,39		5,63	

Reihe 4.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)					
kg	kg/mm²						
− 2,71	1,53					10,44	
− 2,11	1,19		9,95			9,69	10,19
− 1,51	0,85		9,37		9,67	9,09	9,84
− 0,90	0,51		8,77		9,34	8,30	9,48
− 0,30	0,17		8,34		8,97	7,52	9,03
0	0	8,19					
+ 0,30	0,17	8,08	7,88		8,41	6,81	8,41
+ 0,90	0,51	7,56			7,84	6,26	7,76
+ 1,51	0,85				7,17	5,82	7,06
+ 2,11	1,19				6,48	5,47	6,36
+ 2,71	1,53				5,72	5,18	5,66
+ 3,31	1,87				4,93		4,98
+ 3,91	2,21						4,27

Reihe 5.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)					
kg	kg/mm	J_p	J_o	J_p	J_o	J_p	J_o
					2,08		
−1,51	0,85			2,03			
					2,34		
−0,90	0,51			2,25		1,93	
					2,60		2,07
−0,60	0,34			2,59		2,07	
					2,77		2,08
−0,30	0,17			2,79		2,08	
					2,84		2,09
−0,15	0,09			2,86			
			2,44		2,94		
+0,15	0,09	2,46		2,93			
			2,46		2,92		
+0,30	0,17	2,48		2,92			
			2,47				
+0,60	0,34	2,48					
			2,47		2,91		
+0,90	0,51	2,48		2,90			
			2,47		2,89		
+1,51	0,85	2,51		2,92			
			2,45		2,88		
+2,11	1,19	2,68		3,02			
			2,55		2,89		
+2,71	1,53	3,02		3,08			
			2,72		2,86		
+3,31	1,87	**3,10**		**3,11**			
			2,82				
+3,91	2,21	3,08					
			2,83				

Reihe 6.

Belastung		Intensität der Magnetisirung C. G. S.-Einheiten (1 = 40 p. Ausschlag)							
kg	kg/mm²	J_p	J_0	J_p	J_0	J_p	J_0	J_p	J_0
					3,99				4,03
−1,51	0,85			3,75				3,78	
					4,03				4,08
−0,90	0,51			3,84		3,84		3,90	
					4,15		3,99		4,10
−0,60	0,34			**4,09**		3,96		**4,14**	
					4,06		3,99		3,97
−0,30	0,17			4,08		**4,02**		3,99	
					4,05		4,00		3,96
−0,15	0,09			4,05		4,01		3,96	
			3,22		4,07		4,00		
+0,15	0,09	3,22				4,00			
			3,21				4,01		3,94
+0,30	0,17	3,23		4,06		4,00		3,91	
			3,23		4,08		4,01		3,93
+0,60	0,34	3,30		4,01		3,95		3,87	
			3,33		4,08		4,02		3,93
+0,90	0,51	3,42		3,94		3,87		3,87	
			3,48		4,09		4,02		3,98
+1,51	0,85	3,59		3,81		3,79		3,75	
			3,79				4,07		
+2,71	1,53	3,65				3,69			
			4,09				4,07		
+3,91	2,21					3,34			
							3,99		

Fig. 1 giebt die graphische Darstellung dieser Reihen; als Abscissen sind die Belastungen für die Querschnittseinheit. als Ordinaten die Magnetisirungstärken aufgetragen; die Curven für wachsende Zugkräfte sind ausgezogen, die für abnehmende punktirt gezeichnet.

Ferner geben die Reihen 5 und 6 noch Versuche unter abwechselnder Belastung und Entlastung, welche das Verhalten des temporären, bei Aufheben der Belastung wieder verschwindenden Magnetismus zeigen. Hier bedeutet J_p die zu der Belastung P in der vorhergehenden Spalte gehörende Magnetisirungsstärke, J_0 die der Belastung Null entsprechende.

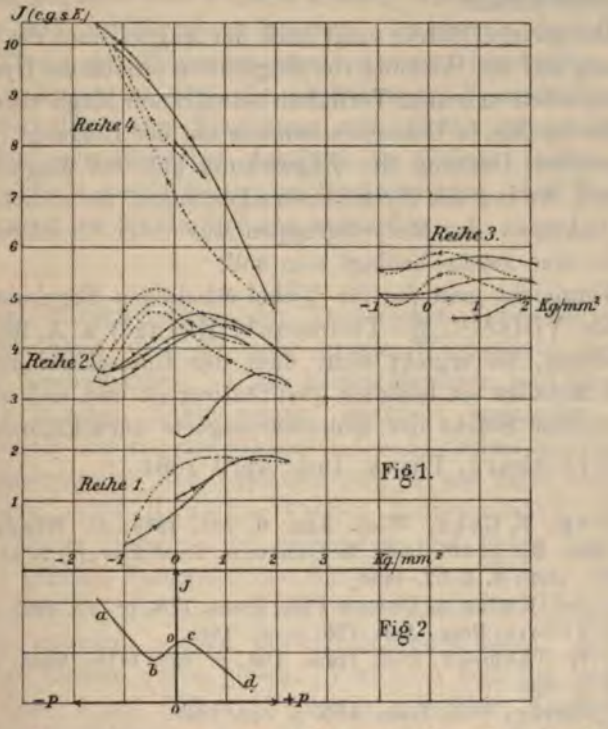
Ergebnisse. Aus den vorstehenden und einer grossen Anzahl weiterer Beobachtungen lässt sich Folgendes entnehmen.

Bei schwacher Magnetisirung weist die Curve, welche

die Abhängigkeit der longitudinalen Magnetisirungsstärke J eines Nickeldrahtes von einer in gleicher Richtung wirkenden Zug- oder Druckkraft P darstellt, ein Minimum und ein Maximum auf; die verläuft also etwa in der Form *a b c d* (Fig. 2).

Maximum und Minimum werden um so flacher, und rücken um so näher zusammen, je stärker die Magnetisirung ist; bei einer gewissen Stärke der Magnetisirung verschwinden sie ganz.

Die Lage des der Belastung Null entsprechenden Punktes *o*



auf der Curve hängt von der Vorgeschichte des Drahtes ab (vorhergegangenen magnetischen und Zugwirkungen). Nur ausnahmsweise liegt er in der Mitte zwischen *b* und *c* (Maximum und Minimum) in der Regel aber unsymmetrisch.

Die Wirkung kleiner Zug- und Druckkräfte ist daher meist nicht entgegengesetzt gleich; wohl in Zusammenhang damit, dass Metalle auch in Bezug auf elastische Deformationen

Hysteresis aufweisen[1]), und Drähte durch das Ziehen in einen Zustand permanenter Deformation gebracht sind.

Jede +, bez. − Zugkraft verschiebt den Punkt *o* in der Richtung zunehmender, bez. abnehmender Zugkräfte. Bei wiederholter Anwendung blos + Zugkräfte geschieht es häufig, dass durch die erste Belastung der Punkt 0 bis rechts von *c* verschoben wird, das Maximum daher bei den nachfolgenden Belastungen außerhalb des Beobachtungsbereiches liegt und erst bei Anwendung einer − Zug- (Druck-)kraft wieder zum Vorschein kommt.

Bei geringer Stärke zeigt auch der Magnetismus des Nickels in Bezug auf die Wirkung von Zugkräften erhebliche Hysteresis (im Gegensatz zu seinem Verhalten bei stärkerer Magnetisirung).[2])

Es ist dies in Uebereinstimmung mit der Eingangs (p. 464) aufgestellten Deutung der Zugwirkung auf den Magnetismus, da nach Ewing die Hysteresiserscheinungen wesentlich durch das Umkippen der Molecülgruppen aus einer Gleichgewichtslage in eine zweite bedingt sein soll.

Vergleicht man die für Nickel erhaltenen Ergebnisse mit den von Villari[3]), W. Thomson[4]), Ewing[5]) u. A. für Eisen gefundenen, so ergiebt sich, dass der Unterschied zwischen beiden Metallen ein lediglich quantitativer ist und sich auf eine verschiedene Stärke der Molecularmagnete zurückführen lässt.

Strassburg, Physik. Inst. April 1894.

---

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. **6.** 385. 1879; G. Wiedemann, Wied. Ann. **27.** p. 376. 1886; M. Cantone, Rend. Linc. (5) **2.** II. p. 246. 295. 385. 1893; **3.** I. 62. 1894.

2) Vgl. Ewing u. Cowan Phil. Trans. **179.** p. 325. 1888.

3) Villari, Pogg. Ann. **126.** p. 87. 1865.

4) W. Thomson, Phil. Trans. **166.** p. 693. 1878; Math. u. phys. Pap. **2.** p. 358.

5) Ewing, Phil. Trans. **176.** p. 523. 1885.

4. *Ueber Versuche mit Tesla-Strömen; von F. Himstedt.*

(Ber. d. Oberh. Ges. f. Nat.- u. Heilk. zu Giessen, Nr. 30.)

Die interessanten Versuche des Hrn. Tesla haben wohl in jedem Physiker den Wunsch erweckt, diese Versuche nachmachen und vorführen zu können. Ich werde deshalb im ersten Theile des Folgenden etwas genauer beschreiben, wie es mir gelungen ist, fast alle mir bekannten Versuche Tesla's zu wiederholen unter Benutzung nur solcher Apparate, wie sie jedem physikalischen Institute zu Gebote stehen. Im zweiten Theile werde ich einige Beobachtungen über Büschelentladungen bei Tesla-Strömen mittheilen.

I.

Das Charakteristische der Tesla'schen Versuche ist die hohe Spannung und die sehr grosse Wechselzahl der benutzten Wechselströme. Diese beiden Factoren sind aber bei den Hertz'schen Schwingungen ebenfalls vorhanden. Ich ging deshalb aus von der bekannten Lecher'schen Anordnung: Zwei quadratische Messingplatten von 40 cm Seite sind mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums [1]) (50 cm Länge, 20 cm Durchmesser) verbunden und haben zwischen sich die primäre Funkenstrecke von 0,5—1 cm Weite. Diesen Platten parallel, von ihnen durch zwischengestellte Hartgummischeiben getrennt, stehen die secundären Platten, den primären an Grösse genau gleich. Verbindet man die letzteren durch einen 4 mm dicken, U-förmig gebogenen Kupferdraht von im Ganzen 150 cm Länge, so leuchtet ein 2 Volt Glühlämpchen in Parallelschaltung mit diesem Drahte hell auf, wenn der Ruhmkorff von 5—6 Accumulatoren gespeist wird.

Bei dieser Anordnung bilden aber doch die vier Messingplatten gewissermaassen zwei Condensatoren und es lag des-

1) Ich will gleich hier bemerken, dass bei allen Versuchen das Inductorium durch eine Influenzelectrisirmaschine ersetzt werden kann.

halb nahe, die Wirkung dadurch zu verstärken, dass man geeignetere Condensatoren benutzte. Ich verband deshalb die Pole des Inductoriums mit den inneren Belegungen zweier von einander isolirt auf Paraffin aufgestellten Leydener Flaschen und zugleich mit einem Funkenmicrometer. Die äusseren Belegungen der Flaschen wurden wieder durch den dicken Kupferdraht verbunden. Eine 16 Volt Lampe wurde in Parallelschaltung zu diesem weissglühend. Die Leydener Flaschen hatten 11 cm Durchmesser 19 cm hohe Belegungen. Wurden sie ersetzt durch Flaschen von 16 cm Durchmesser 42 cm Höhe, so konnte ich in Parallelschaltung zu dem Kupferdrahte eine 65 Volt Lampe unten, eine 16 Volt Lampe in der Mitte, eine 2 Volt Lampe ganz oben gleichzeitig zum Weissglühen bringen.

Hat man eine Glühlampe auf diese Weise zum Leuchten gebracht, feilt dann die Spitze der Glasbirne ab und lässt Luft eintreten, so kommt die Lampe unter sonst genau gleichen Bedingungen nicht mehr, oder nur sehr schwach, zum Glühen. Hr. Tesla will bekanntlich dies Verhalten durch das veränderte Bombardement der Gasmolecüle erklärt wissen. Ich glanbe aber, dass sich die Erscheinung, wenigstens zum weitaus grössten Theile, durch die bekannten Erscheinungen der Wärmeleitung erklären lassen. Stellt man nämlich die analogen Versuche an, indem man die Lampen mit constantem Strome speist, so erhält man ganz ähnliche Unterschiede im Glühen, je nachdem man im Vacuum oder im lufterfüllten Raume arbeitet. Dünne Platindrähte sind hierzu geeigneter als die leicht durchbrennenden Kohlefäden.

Bei Benutzung von dünnen Platindrähten, 0,05—0,1 mm Durchmesser, und den schnellen Schwingungen habe ich noch eine sehr auffallende Erscheinung beobachtet. Sobald ein solcher Draht glühend wird, geräth er als Ganzes in eine leise schwingende Bewegung, bildet aber ausserdem eine Zickzacklinie mit ganz scharfen 0,5—1 mm langen Knicken, welche bestehen bleiben, auch nachdem der Strom unterbrochen ist. Befestigt man zwischen zwei unbeweglichen Klemmen einen Draht, der etwas länger ist als der geradlinige Abstand derselben, so dass er im Bogen frei herab hängt, so wird durch die Bildung der Zickzacklinie der Draht der Art gespannt,

dass die Axe der Zickzacklinie jetzt die kürzeste Entfernung zwischen den beiden Klemmen bildet. Ja man kann sogar den Draht durch ganz schwache Federn geradlinig spannen, die Zickzacklinie bildet sich trotzdem aus, obgleich dies, wie leicht einzusehen, nur möglich ist, indem die Federn dadurch stärker gespannt werden. Das Aussehen eines solchen Drahtes erinnert auf das Lebhafteste an das einer gezupften Saite, doch besteht ein wesentlicher Unterschied. Während bei der Saite die kleinen Zickzackausbiegungen alle in derselben Ebene liegen, liegen sie bei dem Drahte in allen möglichen Ebenen, so dass dieser als Modell für einen Strahl natürlichen Lichtes betrachtet werden könnte.

Von Wichtigkeit für das gute Gelingen der Versuche ist ein sicher arbeitender Interruptor und ein passendes Funkenmicrometer. Als Unterbrecher habe ich den zum Ruhmkorff gehörenden Foucault'schen Unterbrecher mit 8—12 Unterbrechungen in der Secunde benutzt. Das Quecksilber wurde ersetzt durch ein zähes Zinkamalgam, und auf dieses gutes Maschinenöl gegossen, so dass die Unterbrechung unter Oel stattfand. Am Funkenmicrometer habe ich nach einander alle möglichen Metalle versucht und schliesslich zu meiner Ueberraschung die besten Resultate mit Zink erhalten. Der Funke springt zwischen den abgerundeten Enden von zwei Zinkstäben von 5 mm Durchmesser über. Ich habe Monate lang damit gearbeitet ohne je zu putzen oder zu ändern. Ein den Funken wegblasender Luftstrom verstärkt allerdings die Wirkung, doch steht nach meiner Erfahrung die Verstärkung eigentlich kaum im rechten Verhältniss zu der ziemlich unbequemen Einrichtung. Ich habe deshalb fast ausschliesslich mit dem gebräuchlichen Funkenmicrometer gearbeitet. Von grösster Wichtigkeit ist, dass man die Funkenstrecke verstellen kann, ohne den Strom unterbrechen zu müssen, denn man überzeugt sich bald, dass je für die verschiedenen Versuche recht verschiedene Funkenlängen, von 0,5 bis sogar 3 cm am günstigsten sein können.

Bei den folgenden Versuchen wurde nun zu der vorigen Anordnung der eigentliche Tesla-Transformator hinzugenommen, dessen primäre Spule an die Stelle des bisher benutzten U-förmig gebogenen Kupferdrahtes trat, also mit den

äusseren Belegungen der Leydener Flaschen verbunden wurde. Die primäre Rolle bestand aus 10 Windungen eines 4 mm dicken Drahtes, der in einer Schraubenlinie von etwa 1 cm Steighöhe auf ein Glasrohr von 4 cm Durchmesser gewickelt war. Ueber die primäre Spule war ein dickwandiges Glasrohr geschoben und auf dieses die secundäre Rolle gewickelt. Ich habe Spulen von 50 bis 1000 Windungen versucht, die besten Resultate mit 200 Windungen eines 1 mm dicken Drahtes erhalten. Bei dem Aufwickeln hatte man zwei gleiche Drähte neben einander auflaufen lassen und den einen dann wieder abgewickelt. Der ganze Transformator lag in einem mit Maschinenöl gefüllten Steingutgefässe horizontal auf zwei Hartgummistützen. Nachdem mir bei Versuchen, wo ein Pol des Transformators zur Erde abgeleitet war, mehrere Glasröhren, auf welche die secundären Spulen aufgewickelt waren, die also primäre und secundäre Spule voneinander trennten, durchgeschlagen waren, selbst solche von 8 mm Wandstärke, habe ich später mit bestem Erfolge ein Hartgummirohr von 6 mm Wandstärke benutzt und darauf die secundäre Rolle gewickelt. Die Enden derselben sind mit zwei Metallknöpfen verbunden, die auf Hartgummisäulen sitzen.

Setzt man den Unterbrecher in Thätigkeit, so sieht man im Dunkeln aus diesen Knöpfen lebhafte Büschelentladungen austreten, die durch Nähern eines Leiters noch beträchtlich verstärkt werden können. Kommt man mit dem Leiter auf 10—15 cm heran, so springen fortgesetzt helleuchtende Funken über. Führt man von den Polen des Transformators zwei Drähte in einem Abstande von 8—10 cm parallel nebeneinander her, so bildet sich zwischen diesen ein rosaleuchtendes Lichtband von 3—4 m Länge aus. Leitet man den einen Pol zur Erde ab, befestigt an dem anderen einen Draht, der etwa 2 m geradeaus führt, dann umbiegt, sodass die zweite Hälfte parallel der ersten in einem Abstande von etwa 5 cm zurückläuft, so strahlt der Drahlt nach allen Richtungen, nur nicht nach der Seite, wo die beiden Drahthälften sich zugekehrt sind, hier bleibt es ganz dunkel. Befestigt man an dem Pole einen sehr dünnen Draht von 15—20 cm Länge so, dass derselbe frei herabhängt, so geräth derselbe, wenn der Unterbrecher und die Funkenstrecke gut functioniren, in eine gleichmässige Be-

wegung, bei welcher er den Mantel einer Kegelfläche beschreibt, den man, da der Draht seiner ganzen Länge nach durch Büschelentladung leuchtet, im Dunkeln besonders gut erkennen kann.

Bringt man die Pole des Transformators in solche Entfernung voneinander, dass Funken zwischen ihnen überspringen und hält ein Kartenblatt dazwischen, so wird dieses durchlöchert und zwar merkwürdigerweise nicht nur an einer Stelle wie bei der Electrisirmaschine, wo alle Funken durch die von dem ersten geschlagene Oeffnung hindurch gehen, sondern an sehr vielen Punkten, sodass, wenn man ein Kartenblatt einige Zeit zwischen den Polen lässt, es nachher 50—100 über die ganze Fläche vertheilte Durchbohrungen zeigen kann. Eine Tafel aus Glas oder Glimmer oder Hartgummi habe ich nie durchschlagen können; hier bilden sich, wenn die Tafeln gross genug sind, sodass die Entladungen nicht über den Rand gehen können, prachtvolle Verästelungen auf beiden Seiten aus, durch welche die Platte in verhältnissmässig ganz kurzer Zeit stark erwärmt wird.

Ein Glasrohr kann man von dem Funken leicht durchschlagen lassen, wenn man es am einen Ende zuschmilzt, am anderen über einen am Pole befestigten Draht kittet. Ist das Glasrohr so weit mit Oel gefüllt, dass der Draht noch in dieses eintaucht, und man nähert von aussen dem Rohre einen Leiter in der Höhe der Oeloberfläche, so weicht das Oel der Art zurück, dass es eine stark convexe Oberfläche bildet. Die Funken schlagen am leichtesten auf der Oeloberfläche gleitend über und zertrümmern hier selbst starkes Glas.

Fasst jemand den Pol einer Teslaspule mit der Hand an, so sieht man aus allen Körpertheilen, denen man einen Leiter nähert, Strahlenbündel herausschiessen. Steht die betreffende Person auf einer Metallplatte, so hat sie ein prickelndes Gefühl an den Füssen und im Dunkeln sieht man aus dem Leder der Schuhsohlen die Strahlenbüschel hervordringen. Bildet man aus mehreren Personen eine Kette, lässt die erste den Pol mit der Hand berühren, so leuchtet in der Hand der letzten eine Geissler'sche Röhre mit oder ohne Electroden sehr hell auf. Keine der die Kette bildenden Personen hat dabei irgend eine Empfindung von den electrischen Vorgängen.

Verbindet man den einen Pol des Transformators mit der Erde, den anderen mit einem Leiter von nicht zu kleiner Oberfläche (bei meinen Versuchen Metallkugel von 60 cm Durchmesser), so leuchten Geissler'sche Röhren in 3—4 m Entfernung rings im Kreise auf. Sehr deutlich kann man dabei die schon oft gemachte Wahrnehmung bestätigen, dass eine Röhre leichter anspricht, wenn sie vor dem Versuche erst durch stärkere Kräfte zum Leuchten gebracht wird. Kommt man nämlich mit einer Geissler'schen Röhre aus grösserer Entfernung dem Pole der Tesla-Spule allmählich näher und notirt die Entfernung, in welcher die Röhre zu leuchten anfängt, so ergiebt sich diese stets nicht unbedeutend kleiner als diejenige, in welcher die Röhre aufhört zu leuchten, wenn man sich mit derselben langsam vom Pole entfernt.

Verbindet man eine Glühlampe mit dem Pole des Transformators, so zeigt diese meist nur das fahle Licht einer Geissler'schen Röhre. Befestigt man an der Glasbirne der Lampe einen grösseren Leiter (Blechschirm), so kann man durch Reguliren der Funkenstrecke es erreichen, dass der Kohlenfaden in lebhaftes Glühen kommt. Hierbei geräth aber gleichzeitig der Faden der Lampe in so heftige Schwingungen, dass bei allen meinen Versuchen nach kurzer Zeit der Kohlenfaden abgerissen und gegen die Glaswand geschleudert wurde. Mehrere Male glühte er in dieser Lage ohne Aenderung weiter, und zwar geschah dies, wenn die Längsrichtung des Fadens zusammenfiel mit der Richtung vom Pole nach dem die Glasbirne berührenden Rande des Schirmes. Auch bei Glühlampen mit nur einem Faden sind mir regelmässig nach kurzer Zeit die dünnen Faden abgerissen, dickere Kohlenfäden kamen nicht zum Glühen. Nähert man bei den Versuchen der Spitze, welche die Glasbirne jeder Glühlampe besitzt, einen Leiter, so wird die Spitze sofort vom Strome durchbrochen und es geht ein continuirlicher hellleuchtender Funkenstrom durch die Oeffnung hindurch. Dabei fährt der Kohlenfaden fort zu glühen, bis er abgebrannt ist.

II.

Als ich Geissler'sche Röhren dadurch zum Leuchten brachte, dass ich die eine Electrode einer solchen Röhre mit

dem einen Pole eines Tesla-Transformators verband, während die zweite Electrode entweder isolirt blieb, oder mit einem isolirt aufgestellten Conductor verbunden, oder zur Erde abgeleitet wurde, fiel es mir auf, dass die Lichterscheinungen ganz andere waren, als wenn man die Röhren in der gleichen Weise mit einem Inductorium zum Leuchten brachte. Eine Röhre, die im letzteren Falle sehr ausgeprägt das Kathodenglimmlicht, den dunkelen Raum und das geschichtete Anodenlicht zeigte, gab, mit dem Tesla-Pole verbunden *an beiden Enden Kathodenlicht, während die Mitte des Rohres gleichmässig nicht geschichtet, mit Anodenlicht* erfüllt war. *Hieran änderte sich nichts, wenn der primäre Strom commutirt wurde, oder wenn die Röhre von dem einen Tesla-Pole abgenommen und an den anderen, bisher isolirt gewesenen, Pol gehängt wurde. Stets bildeten beide Electroden der Röhre Kathoden — nie Anoden.*[1])

Noch auffälliger konnte die Erscheinung gemacht werden, wenn man eine jener bekannten Röhren benutzte, in welchen durch die Kathodenstrahlen auf der gegenüberliegenden Wand der Schatten eines im Innern der Röhre befestigten Metallstückes, z. B. eines Kreuzes entworfen werden kann. Der durch die Kathodenstrahlen entworfene Schatten zeigte sich stets in gleicher Schärfe, gleichgültig an welchen Pol man die Röhre anhängte oder in welcher Richtung man den primären Strom schloss. Ein Krystall, z. B. Arragonit, in bekannter Weise zwischen die Electroden in dem Entladungsrohre gebracht, zeigt nicht, wie beim Inductorium, nur Leuchten auf der Seite derjenigen Electrode, welche man zur Kathode macht, sondern stets auf beiden Seiten, ganz unabhängig von der Richtung des primären Stromes.

Diese Erscheinungen veranlassten mich, mit dem Electroskop die von einem Pole ausgestrahlte Electricität sowohl bei einem Inductorium als bei einem Tesla-Transformator zu untersuchen.

Lässt man den einen Pol der secundären Rolle eines

1) Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, ist eine Arbeit von Ebert und E. Wiedemann Wied. Ann. **50.** p. 1, 1893 erschienen, in welchen die Autoren p. 31 ff. ganz analoge Erscheinungen beschreiben, die sie mit Hertz'schen Schwingungen erhalten haben.

Ruhmkorff'schen Inductoriums isolirt, versieht den anderen mit einer Spitze und stellt dieser gegenüber in passender Entfernung ein Goldblattelectroscop, so ladet sich dieses je nach der Richtung des primären Stromes oder je nachdem man den einen oder den anderen Pol der secundären Rolle benutzt, positiv oder negativ. Man überzeugt sich leicht, dass nur die Oeffnungsinductionsströme wirksam sind.

Verfährt man ebenso mit einer secundären Tesla-Rolle, *so ladet sich das Electroskop stets positiv*, ganz gleichgültig, welchen Pol man benutzt oder welche Richtung man dem primären Strome des Ruhmkorff gibt, wenn man nun dafür sorgt, dass keine Funken vom Pole auf das Electroskop überspringen. Wieder überzeugt man sich leicht, dass nur die Oeffnungsströme in dem Ruhmkorff wirksam sind. Allein hier ist zu beachten, dass selbst bei nur einem einzigen Oeffnungsfunken am Inductorium schnelle Potentialschwankungen von + zu − an dem Pole der Tesla-Rolle stattfinden werden, sodass, wenn positive und negative Electricität gleich gut ausströmten, das Electroskop ohne Ladung bleiben, oder doch bald +, bald − Electricität anzeigen müsste. Aus der stets auftretenden + Ladung des Electroskops muss man deshalb schliessen, *dass bei Büschelentladungen in Luft aus einer an dem Pole eines Tesla-Transformators befestigten Spitze das Ausströmen von positiver Electricität überwiegt.*

Dieser Schluss lässt sich durch verschiedene Versuche prüfen und stützen:

Untersucht man nach Unterbrechung des Stromes die Tesla-Spule selbst, so erweist sich diese stets negativ geladen. Verbindet man das Electroskop direct mit dem Pole, so gerathen die Goldblätter, sobald das Inductorium in Thätigkeit gesetzt wird, in heftig zitternde Bewegung bei nur schwacher Divergenz. Im Dunkelen sieht man aus den Goldblättern die Electricität wie aus Spitzen ausströmen. Wird der Strom unterbrochen, zeigt das Electroskop sofort eine negative Ladung an, offenbar die zurückgebliebene der Spule.

Kehrt man die Anordnung des erstbeschriebenen Versuches um, d. h. versieht man den Pol der Tesla-Rolle mit einer Kugel, das in der Nähe stehende Electroskop aber mit einer Spitze, *so ladet sich das Electroskop jetzt negativ.* Im

Dunkeln sieht man aus der auf dem Electroskop befestigten Spitze Büschelentladung austreten und die Tesla-Spule erweist sich nach dem Versuch + geladen. Hervorgehoben sei noch, dass bei Versuchen mit dem Ruhmkorff diese Umkehr der Erscheinung nicht eintritt. Der Pol, welcher mit Spitze versehen, das Electroskop + ladet, ladet es ebenso +, wenn die Spitze, statt auf dem Pole, auf dem Electroskope befestigt ist. Ebenso wie das Electroskop, kann man bei diesen Versuchen auch eine Leydener Flasche laden.

Erzeugt man Lichtenberg'sche Figuren mit dem Pole eines Inductoriums, so erhält man je nach dem benutzten Pole oder je nach der Stromrichtung positive oder negative Figuren. Bei der Tesla-Spule erhält man stets positive Figuren.

Hält man den zweiten Pol der Tesla-Rolle nicht unter Oel isolirt, so können sich die Erscheinungen durch Nebenwirkungen compliciren. Es wurden z. B. beide Pole mit gleichen Spitzen versehen, und jeder Spitze in derselben Entfernung eine isolirte Metallplatte gegenübergestellt. Alsdann wurden beide Platten + geladen, die Tesla-Spule selbst zeigte — Electricität. Wurden die Platten den Spitzen so nahe gerückt, dass starke Büschelentladungen bei beiden sichtbar waren, und leitete man nun eine der Platten während des Versuches ab, so zeigte sich die andere hinterher negativ geladen. Es erklärt sich dies wohl so, dass die Ausströmung der + Electricität an der ersten Spitze durch die Ableitung der gegenübergestellten Platte so begünstigt wurde, dass viel + Electricität hier ausströmte und dadurch die Spule selbst so stark negativ geladen blieb, dass aus ihr nach dem eigentlichen Versuche, oder vielleicht auch schon während desselben, negative Electricität wie aus jedem dauernd negativ geladenen und mit Spitze versehenen Körper ausströmte. Für diese Auffassung spricht, dass wenn man die zur Erde abgeleitete Platte weiter und weiter von der ihr gegenüberstehenden Spitze entfernte, also das Ausströmen hier verminderte, dann auch die zweite Platte wieder + Ladung anzeigte.

Um die Erscheinung bei verschiedenen Gasen untersuchen zu können und auch quantitative Messungen zu ermöglichen, wurde die folgende Versuchsanordnung getroffen. Auf den

Boden einer Woulff'schen Flasche wurde bis über den unteren Tubus Hg gegossen. In den Tubus war mit Siegellack ein Draht als Zuleitung zu dem Hg eingekittet. In den mittleren Tubus oben auf der Flasche war ein 3 cm weites Glasrohr eingekittet, in welches am unteren Ende ein Platindraht von 0,05 mm Durchmesser so eingeschmolzen war, dass ein ganz kurzes Stückchen aus dem mit Siegellack überzogenen Glasrohre hervorsah. Das Glasrohr war mit Oel gefüllt und die ganze Leitung von der Spitze bis zu dem Pole der Tesla-Spule verlief unter Oel, um jede Ausstrahlung ausser der durch die Spitze gegen das 4,5 cm von ihr entfernte Hg zu vermeiden. Das Hg wurde vermittels des erwähnten Drahtes mit einem in Volt geaichten Braun'schen Electroskope, oder wo dies zu empfindlich war, mit einem Goldblattelectroskop verbunden. Der nicht benutzte Pol des Transformators war unter Oel isolirt. Untersucht wurden: Luft, O, H, N, CO_2, NH_3 und Leuchtgas. Alle Gase wurden in möglichster Reinheit dargestellt, sorgfältig getrocknet und staubfrei gemacht. *Bei Luft und O zeigte das Electroskop stets +, bei allen anderen Gasen stets — Ladung.*[1])

Die Grösse der unter übrigens genau gleichen Bedingungen bei den verschiedenen Gasen erhaltenen Ablesungen am Electroskop mag durch folgende Zahlen illustrirt werden:

Luft	1000—1200	Volt	+ Electricität
O	300— 400	„	+ „
H	100— 200	„	— „
Leuchtgas	100— 200	„	— „
N	200— 300	„	— „
CO_2	600— 700	„	— „
NH_3	600— 700	„	— „

Sehr auffällig ist die starke Ladung bei Luft gegenüber den weit schwächeren ihrer Bestandtheile O und N, die noch dazu einander entgegengesetzt sind. Dass hier keine Beobachtungsfehler vorlagen, davon überzeugte ich mich zuerst durch vielfache Wiederholung der Versuche, sodann konnte ich aber

1) Nachdem ich diese Resultate schon gefunden und während ich mit den quantitativen Messungen beschäftigt war, bin ich durch das November-Heft der Beibl. darauf aufmerksam gemacht worden, dass für Luft, H und O dieses Resultat schon von den Hrn. Harvey und Hird gefunden ist. Phil. Mag. (5) **36.** p. 45.

auch die Resultate auf folgende Weise bestätigen. Die Woulff'sche Flasche wurde zuerst mit N gefüllt bei einem Drucke von 75 cm; das Electroskop zeigte 250 Volt negativer Electricität. Darauf wurde ausgepumpt bis auf 59 cm, und solange O zugelassen, bis der Druck wieder 75 cm betrug, sodass also jetzt N und O in dem Verhältnisse vorhanden waren wie in der atmosphärischen Luft. Das Electroskop zeigte 1000 Volt und zwar + Electricität. Während also O für sich nach der obigen Tabelle nur 3—400 Volt + Electricität geben kann, bewirkt hier das Hinzufügen von circa $^1/_5$ O zu circa $^4/_5$ N eine Aenderung der ausgestrahlten Electricität von − 250 bis + 1000 Volt. Es wurde zur Controle das Gasgemisch entfernt und Luft eingelassen, der Ausschlag am Electroskop blieb derselbe, nämlich 1000 Volt + Electricität.

Dieses auffallende Verhalten des O legte es nahe, den Einfluss einer Beimengung von O zu N etwas genauer zu verfolgen. Es wurde die Woulff'sche Flasche mit N gefüllt und der Ausschlag am Electroskop bei Ausstrahlung aus der mit dem Tesla-Pole verbundenen Spitze beobachtet, dann etwas N ausgepumpt und durch O ersetzt, wieder das Electroskop beobachtet u. s. w. In der folgenden Tabelle finden sich die bei einem solchen Versuche erhaltenen Zahlen. Unter O und N sind die in der Flasche enthaltenen Volumtheile der betreffenden Gase angeführt, unter E die jedesmal erhaltenen Ausschläge am Electroskop in Volt. Die Versuche sind mehrfach wiederholt, immer mit demselben Resultate, gleichgültig ob mit einer N-Füllung der Flasche begonnen und allmählich O zugefügt wurde, oder umgekehrt. Der Druck des Gases blieb natürlich stets derselbe.

N	O	E	N	O	E
100	0	− 500	63,0	37,0	+ 1220
97,7	2,3	− 350	56,0	44,0	+ 1160
93,8	6,2	0	48,0	42,0	+ 1050
90,0	10,0	+ 380	38,0	62,0	+ 980
86,4	13,6	+ 950	27,5	72,5	+ 840
81,7	18,3	+ 1300	15,9	84,1	+ 630
78,5	**21,5**	**+ 1350**	6,7	93,3	+ 470
75,5	24,5	+ 1300	0	100	+ 360
72,0	28,0	+ 1300			

Beachtenswerth ist an dieser Tabelle einmal, dass für ein Gemisch von N und O entsprechend der Zusammensetzung

der atmosphärischen Luft die Ausstrahlung ein *Maximum* ist. Sodann, dass geringe Beimengungen von O zu N die Ausstrahlung der + Electricität viel mehr begünstigen, als sie es für sich allein thun. Endlich fällt auf, wenn man die Tabelle von rückwärts liest, dass eine Beimengungung von N zu O bis zu einem bestimmten Betrage eine Verstärkung der + Ausstrahlung bewirkt, während N für sich allein stets Ausstrahlung von — Electricität hervorruft.

Um zu sehen, ob diese beiden Gase N und O sich ähnlich gegenüber anderen Gasen verhielten, habe ich Gemische von N und CO_2 sowie von O und CO_2 untersucht, den obigen ähnliche Erscheinungen aber nicht gefunden. Ich habe meinen Apparat jetzt abgeändert und hoffe, diese Messungen in nächster Zeit mit etwas grösserer Genauigkeit wiederholen zu können.

Dass die Art der von der Spitze eines Tesla-Poles ausgestrahlten Electricität nur von dem die Spitze umgebenden Gase abhängt, lässt sich in sehr anschaulicher Weise zeigen, indem man mit dem einen Pole der Tesla-Rolle zwei Spitzen verbindet. Lässt man dann die eine Spitze in die Luft, die andere z. B. in H strahlen, so erhält man gleichzeitig aus demselben Pole sowohl + wie — Electricität.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurden mit genau der gleichen Anordnung auch ausgeführt, wenn die ausströmende Spitze statt mit dem Pole des Tesla-Transformators mit dem des Ruhmkorff'schen Inductoriums verbunden war.

Bei allen untersuchten Gasen trat beim Commutiren des primären Stromes auch ein Wechsel im Zeichen der am Electroskop erhaltenen Ladung ein. Interessant ist aber dabei, dass bei allen Gasen die — Ladung des Electroskops stärker war als die +, und eine Beziehung zu den mit dem Tesla-Transformator erhaltenen Resultaten tritt deutlich hervor, wenn man nach den Resultaten bei den Versuchen mit dem Inductorium die Gase in eine Reihe ordnet nach ihrer Fähigkeit, die Ausströmung von — Electricität gegenüber der von + Electricität zu begünstigen. Man erhält nämlich dieselbe Reihe wie oben.

So ergab sich z. B. vor und nach dem Commutiren des primären Stromes am Electroskop eine Ladung bei

Luft	+ 1500	und	− 1700	Volt
O	+ 1500	„	− 1600	„
H	+ 1000	„	− 2000	„
Leuchtgas	+ 1000	„	− 2000	„
N	+ 1500	„	− 3500	„
CO_2	+ 500	„	− 2000	„
NH_3	+ 700	„	− 3500	„

Für statische Electricität ist bekanntlich bei Luft und H schon in früheren Untersuchungen ein Ueberwiegen der negativen Ausstrahlung gefunden.[1])

Giessen, Januar 1894.

---

1) Vgl. Wesendonck, Wied. Ann. **50**. p. 476. 1893.

5. *Ueber die Reflexion und Resonanz der Hertz'schen electrischen Schwingungen. Erklärung der Hagenbach-Zehnder'schen Versuche;* von Kr. Birkeland.

1. Ich erlaube mir einige Bemerkungen gelegentlich der Abhandlung des Hrn. Zehnder im 8. Heft, Bd. 49 v. J. vorzulegen[1]); indem ich hoffe, dass die Veröffentlichung gewisser von mir ausgeführter Versuche zur Aufklärung einer Frage dienen könnte, die von Hrn. Zehnder als die wesentlichste bezeichnet wird (p. 725 l. c.) in der Arbeit Hagenbach's und Zehnder's[2]): „Die Natur der Funken bei den Hertz'schen electrischen Schwingungen".

Wie in einer Abhandlung in den Annalen mitgetheilt[3]), habe ich 1891—92 eine Reihe von Versuchen über electrische Schwingungen ausgeführt und habe bei gewissen Untersuchungen einen Resonator mit Condensator und Telephon benutzt.

Die Eigenschaften eines solchen secundären Rahmens sind in der citirten Arbeit durch die folgenden Thatsachen kürzlich charakterisirt worden:

„Die Schwingungsdauer und das Dämpfungsverhältniss in einem secundären Rahmen (Länge 4×70 cm, aus 4 mm starkem Messingdraht) ändert sich nicht um mehr als einige Procente, wenn man in denselben einen kleinen kräftigen Condensator der Funkenstrecke diametral gegenüber stellt. (Siehe nebenstehende Figur).

Führt man in diesen secundären Rahmen ein Telephon ein, sodass die beiden Condensatorbelege durch dasselbe in metallischer Verbindung stehen, so erweist dieser neue Rahmen in den obenerwähnten Beziehungen keinen beträchtlichen Unter-

1) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 724. 1893.
2) Hagenbach u. Zehnder, Wied. Ann. **43.** p. 610. 1891.
3) Birkeland, Wied. Ann. **47.** p. 583. 1892.

schied von dem alten. Wohl besitzt er aber Eigenschaften, die ihn zu einem vorzüglichen Messapparat machen.

Hat man nämlich durch besondere Vorrichtungen die verhältnismässig langsamen magnetischen Veränderungen (verursacht durch das Inductorium etc.) in dem Felde entfernt, die für sich allein Telephongeräusch in einem solchen System hervorbringen würden und die Leitung so vorgerichtet, *dass man nur schnelle Hertz'sche Schwingungen in dem Rahmen bekommt, so lässt sich im Telephon durchaus kein Tönen vernehmen, wenn die Schwingungen auch sehr kräftig sind.*

Tritt dagegen in dem Rahmen bei einem passend abgemessenen Abstand zwischen den Polkugeln ein wenn auch noch so kleiner Funke auf, so hört man bei dieser Anordnung immer ein Geräusch im Telephon, und durch besondere Versuche lässt sich dann nachweisen, dass ein Abströmen von Electricität durch die Telephonwindungen ganz anderer Art vor sich geht, als in dem Falle, wo die Polkugeln so eingestellt waren, dass kein Funke im Mikrometer überging."

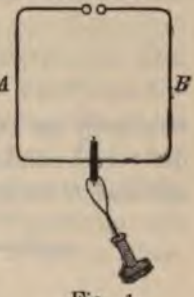


Fig. 1.

2. Ich werde nun zwei der wichtigsten Versuchsanordnungen, welche diese letztere Behauptung beweisen, kurz beschreiben, um dann eine Erklärung der Erscheinungen mitzutheilen, welche zunächst mit den Hertz'schen Theorien völlig übereinstimmt und gleichzeitig — so scheint es mir — auch in den Hagenbach-Zehnder'schen Versuchen eine kräftige Bestätigung findet.

Bei der ersten Anordnung wurde der Resonator in die Nähe einer langen geradlinigen Leitung *a b* gestellt, längs welcher electrische Wellen verliefen. (S. Fig. 2).

Die Linie *a b* fällt in der Ebene des Resonators und ist parallel, und am nächsten der Seite desselben, in welcher sich die Funkenstrecke befindet. Von der Belegung des Condensators führen Leitungsdrähte zu einer Wheatstone'schen Brücke, in welcher die vier Zweige aus gewöhnlichen inductionsfreien Widerständen gebildet waren. Die Brücke selbst bildete das Telephon.

Wenn der Abstand zwischen den Micrometerkugeln bei *M*

für das Uebersprungen von Funken zu gross war, blieb das Telephon immer schweigend, selbst bei sehr kräftigen Schwingungen in dem Rahmen.

Sprangen dagegen Funken bei *M* über, so wurde immer

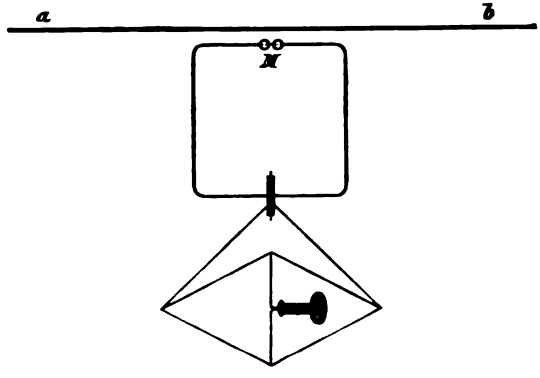


Fig. 2.

Geräusch im Telephon gehört, welches jedoch vollständig wieder verschwand, *wenn man die Widerstände in Uebereinstimmung mit dem Ohm'schen Gesetz regulirte.*

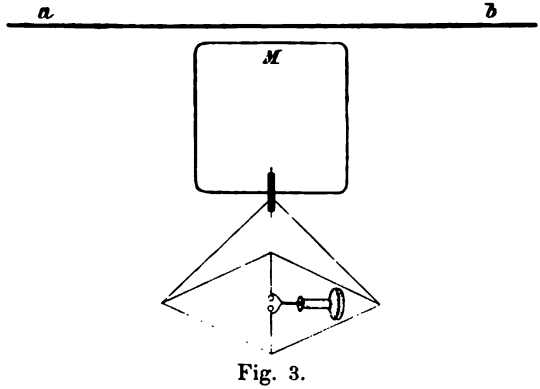


Fig. 3.

An der einmal equilibrirten Brücke wurden kleine Veränderungen in den Widerständen sogleich bemerkt. *Wir haben also Verhältnisse, welche einer gewöhnlichen Condensatorentladung entsprechen.*

Bei der zweiten Anordnung wurde die Verzweigung der auf das Telephon nicht wirkenden Strömungen im Systeme

untersucht, wenn die Mikrometerkugeln bei *M* entweder zu weit aus einander geschraubt oder in Contakt waren.

Um eine Bestimmung zu erreichen, wurde ein neues Mikrometer in die Brücke eingeführt, und das Telephon so angebracht, wie es die Fig. 3 zeigt. Auf diese Weise erhält man nämlich ein gutes Mittel um selbst sehr kleine Funken zu messen; es ist aber nöthig, um ein deutliches Geräusch im Telephon zu bekommen, dass die Widerstände in den vier Brückenzweigen nicht sehr klein sind im Vergleich zum Widerstand im Telephon.

Wenn man unter diesen Verhältnissen in der Wheatstone'schen Brücke Gleichgewicht herzustellen versucht, kommt man sofort zu der Ueberzeugung, dass man einer Vertheilung der Strömungen hier gegenüber steht, wo das Ohm'sche Gesetz nicht mehr hinreicht.

3. Alle diese eigenthümlichen Erscheinungen bei dem zusammengesetzten Sekundärleiter erhalten ihre natürliche Erklärung, wenn man annimmt, dass der wesentliche Theil der Schwingungen hier wie sonst längs dem eigentlichen „Rahmen" verlaufen, dass es die Schwingungen also bei weitem vorziehen, als Verschiebungsströmungen die dünne Glimmerplatte des Condensators zu durchsetzen, anstatt auf das Telephon überzugehen.

Ich kann noch einen Versuch mittheilen, welcher uns offenbar zu der Annahme nöthigt, dass solche schnell wechselnden Strömungen es in gewissen Fällen mitunter vorziehen, ein Dielectricum direct zu durchsetzen, anstatt einem Leiter zu folgen.

Wenn man nämlich in einem gewöhnlichen Secundärleiter eine dicht gerollte Spule von gut isolirtem Drahte der Funkenstrecke diametral gegenüber einschiebt, so hat der hierdurch entstandene Rahmen eine experimentell bestimmbare Schwingungszeit, die von derjenigen, welche der Apparat früher hatte, jedenfalls sehr wenig verschieden ist. Die Schwingungen verlaufen nicht längs dem aufgerollten Drahte, sie gehen aussen herum, oder sie gehen von Schicht zur Schicht, wie sie durch einen Condensator von einem Beleg zum anderen gehen.

Betrachten wir nun, welche Folgen sich aus der oben genannten Annahme für den zusammengesetzten Resonator ziehen lassen.

Ist der Abstand zwischen den Micrometerkugeln bei M (vgl. Fig. 1) so gross, dass kein Funke überspringen kann, so wird in Betreff der eigentlichen Schwingungen längs dem Rahmen die totale Menge „freier Electricität" innerhalb jeder der beiden Hälften A und B des Resonators immer $= 0$ sein.

Wenn dagegen Funken überspringen können, so treten Complikationen ein. Nachdem einige Schwingungen ausgeführt worden sind, wird die Bewegung inzwischen dermassen abgeschwächt worden sein, dass die Funkenwirksamkeit aufhört, und *dann* wird in der Regel die eine Hälfte einen Ueberschuss von positiver, die andere einen entsprechenden Ueberschuss von negativer Electricität haben.

Diese beiden Mengen verschiedener Electricität vereinen sich durch das Telephon, nachdem alle Schwingungen die erforderliche Dämpfung erlitten, *und es ist dieser letzte Rest, welcher das Telephongeräusch hervorbringt.*

4. Meiner Meinung nach stehen diese hier erwähnten Versuche mit den daran geknüpften Annahmen, um die Resultate in Uebereinstimmung mit der Theorie zu bringen, mit den Hagenbach-Zehnder'schen Versuchen in nahem Zusammenhange.

Thatsächlich werden auch die Resultate dieser Herren zur Uebereinstimmung mit der Theorie gebracht, wenn man annimmt:

a) dass die Funkenwirksamkeit im secundären Leiter bei einer gegegebenen Aufstellung und innerhalb eines kleineren Zeitintervalles in der Regel nach einer bestimmten, sagen wir der $p$ten halben Schwingung aufhört, wo p für den Hagenbach-Zehnder'schen Resonator wahrscheinlich eine nicht grosse Zahl ist.

Man vergleiche hiermit „den mittleren Stand der schwankenden Ablenkung, während der Interruptur spielte" (loc. cit. p. 622) und sonst p. 619—621.

b) dass p von der Funkenlänge abhängt, sodass, wenn man diese unter im übrigen gleichen Verhältnissen passend vermindert, man erreichen wird, dass die Funkenwirksamkeit in der Regel nach der $(p+1)_{\text{ten}}$ halben Schwingung aufhört. Man vergleiche hiermit die Tabellen p. 624 u. 626. „Die

constanten Ablenkungen" (vgl. die Tabelle p. 623) werden demnach angeben, ob die einzelne Reihe von Oscillationen nach einer geraden oder ungeraden Anzahl halber Schwingungen aufhört.[1])

5. Wir gehen nun zu der Zehnder'schen Theorie der Resonanz[2]) über und wollen versuchen, dieselbe mit einigen Worten zu widerlegen.

Wir erlauben uns, das folgende zu citiren: „Trifft eine solche erste electromotorische Kraft zum Beispiel einen aus zwei gleichen Hälften bestehenden, dem primären parallel gestellten geradlinigen secundären Leiter, so bewirkt dieselbe in beiden Leiterhälften eine Electricitätsvertheilung, welche mit der electromotorischen Kraft (ihr etwas nacheilend) zu- und abnehmen wird.

Nach Aufhören dieser electromotorischen Kraft sucht sich im secundären Leiter der frühere Zustand wieder vollständig herzustellen.

Ist also durch die erste electromotorische Kraft in der Funkenstrecke dieses Leiters *ein Funke eingeleitet*[3]) und dadurch eine gewisse Electricitätsmenge aus seiner einen Hälfte in die andere übergeführt worden, so strömen nach der Abnahme jener electromotorischen Kraft die Electricitäten zur Funkenstrecke zurück, suchen sich in ihr wiederum auszugleichen. Auf die erste folgt sodann die zweite entgegengesetzt gerichtete electromotorische Kraft. Sind nun die Längen der secundären Leiterhälften gerade so ausprobirt, dass diese zweite electromotorische Kraft in demjenigen Augenblicke an der secundären

---

1) Ich möchte hier mittheilen, dass Hr. Poincaré in einer seiner Voresungen die Electricitätsbewegung in dem Hagenbach-Zehnder'schen Resonator mit der Bewegung eines Pendels verglichen hat, welches unter solchen Widerstandsverhältnissen schwingt, dass es schliesslich auf der einen oder anderen Seite seiner Gleichgewichtslage stehen bleibt. — Diese Erklärung fällt im wesentlichen mit der oben angeführten zusammen, die ich mich berechtigt gefunden habe als meine eigene vorzulegen, da ich Hrn. Poincaré eine schriftliche Darstellung meiner Versuche mit genau den oben mitgetheilten Consequenzen zustellte, bevor er noch seine eigenen Reflexionen über die Sache mitgetheilt hatte.

2) Zehnder, Wied. Ann. **49.** p. 731. 1893.

3) Hier hervorgehoben.

Funkenstrecke die grösstmögliche Potentialdifferenz hervorbringt, in welchem durch das Zurückströmen der durch jene erste electromotorische Kraft geschiedenen Electricitäten gleichfalls die grösstmögliche Potentialdifferenz an der nämlichen Funkenstrecke erzeugt wird, so addiren sich diese Potentialdifferenzen, sodass wir ein Maximum derselben und demnach ein Maximum des gesammten Funkenspieles erhalten etc.

Wir fragen nun: Wenn schon „die erste electromotorische Kraft", die den Secundärleiter „trifft", hinreichend ist, um einen Funken in demselben einzuleiten[1]), warum ist denn die abgelesene Schlagweite grösser, wenn die von Hrn. Zehnder vorausgesetzten Bedingungen, welche erst später eingreifen, erfüllt sind, als wenn sie es nicht sind?

Sollten die von Hrn. Zehnder angenommenen Superpositionen gemessen werden können, so müsste man die Mikrometerkugeln am Resonator mit einer bestimmten Schnelligkeit voneinander bewegen können, *nachdem der erste Funke eingeleitet ist, ehe aber die Reihe von Partialentladungen im Excitator aufgehört hatten, ihren Einfluss zu üben,* was natürlich unmöglich ist.

6. Schliesslich erlaube ich mir, einige Worte über „die langen Knoten" hinzuzufügen, welche bei den gewöhnlichen Interferenzversuchen mit einem secundären Rahmen besonders von dem dritten und vierten Minimum an auftreten.

Mit gutem Grund richtet Hr. Zehnder seine Aufmerksamkeit auf diese Minima (l. c. p. 726), „die von Knoten zu Knoten an Schärfe verlieren"; diese Erscheinungen sind gewiss noch nicht völlig aufgeklärt und bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Ich will versuchen, eine Erklärung zu geben, gestützt auf meine eigenen Beobachtungen über Interferenzphänomene, welche durch funkenmikrometrische Messung der maximalen electrischen Kraft an verschiedenen Punkten eines geradlinigen Drahtes angestellt wurden.[2])

---

1) Zum Vergleiche wird angeführt, dass nach Hertz'schen Anschauungen der maximale Funke, der Resonanz entsprechend, erst nach einer Reihe von Schwingungen im Resonator überspringen kann.

2) Birkeland, Wied. Ann. **47**. p. 595. 1892.

Die graphische Darstellung der gefundenen Resultate weisen geradlinige Partien an den Stellen der Wellenthäler auf — wir haben „wassergefüllte Minima".

Wie in der citirten Arbeit nachgewiesen, muss man die Frage über das Maximum electrischer Kraft an jeder Stelle mit besonderer Berücksichtigung der Zeiten behandeln, der Zeit, *ehe* der reflectirte Wellenzug ankommt, sowie der Zeit, *nachdem* der betrachtete Punkt auch von der reflectirten Bewegung ergriffen worden ist.

Hinsichtlich des ersteren Zeitraumes wird die Maximalintensität der ersten fortschreitenden Welle das Maximum electrischer Kraft in jedem Punkte angeben während des allmählichen Fortschreitens des Wellenzuges; folglich muss die Curve, die das Resultat der Messungen längs dem Drahte darstellt, eine gerade Linie sein, falls die Wellen, was gewöhnlich der Fall ist, keinen merkbaren Intensitätsverlust während ihres Fortschreitens längs der betrachteten Strecke erleiden.

Für den zweiten Zeitraum wird das Maximum electrischer Kraft an jeder Stelle durch ein Interferenzphänomen bestimmt, und man findet, dass das Resultat graphisch als eine Wellenlinie von besonderer Form dargestellt werden kann.

Weil man nun mit dem Mikrometer nur Schlagweiten messen kann, welche dem grössten der beiden innerhalb der schnell aufeinanderfolgenden Zeiträume eintretenden Maxima entsprechen, so wird das totale Bild des maximalen electrischen Zustandes längs dem Drahte aus geradlinigen Partien, der ersten Zeitperiode angehörend, und aus wellenlinigen Partien, der zweiten angehörend, bestehen.

7. In ganz ähnlicher Weise muss man theoretisch betrachtet auch in Betreff des secundären Leiters zwei Zeiträume unterscheiden, nämlich die Zeit, *ehe* und die Zeit, *nachdem* der reflectirte Wellenzug denselben erreicht hat.

Wir wollen speciell die Sarasin und de la Rive'sche Aufstellung eines Secundärleiters in Verticalstellung zwischen zwei Drähten, längs denen electrische Wellen fortschreiten, discutiren. Nehmen wir einen Augenblick an, dass die beiden wellenführenden Drähte von unbegrenzter Länge seien, so wird

nur der „directe“ Wellenzug auf den Resonator einwirken, sodass dieser in Schwingungen kommt.

Um die Natur dieser Schwingungen annähernd beurtheilen zu können, wird auf eine Arbeit des Hrn. Bjerknes[1]) verwiesen, in welcher dieser auf theoretischem Wege zwei typische Formen ähnlicher Schwingungen angegeben hat, welche eben daselbst Fig. 10a und b graphisch dargestellt sind.

Aus den nämlichen Figuren sieht man, dass die maximale electrische Kraft zwischen den Mikrometerkugeln erst nach einer gewissen Anzahl von Schwingungen eintritt, sodass also der Funke erst mehrere Schwingungszeiten, nachdem der längs den Drähten ankommende Wellenzug den Resonator erreicht hat, gemessen wird.

Denkt man sich nun diesen längs den wellenführenden Drähten parallel verschoben, so wird offenbar der an jeder Stelle gemessene Funke von unveränderter Länge sein, vorausgesetzt, dass kein Energieverlust bei dem Fortschreiten der Wellen stattfindet, und die graphische Darstellung der maximalen electrischen Kraft des Resonators für verschiedene Stellungen längs den Drähten ergibt somit *eine gerade Linie.*

Wir nehmen zwar nun an, dass die wellenführenden Drähte eine gegebene Länge haben, sodass folglich auch ein reflectirter Wellenzug auftritt.

Wenn dann der Resonator von den freien Enden der Leitungen hinreichend entfernt ist, so wird man den *der geraden Linie* entsprechenden Funken schon gemessen haben, ehe der reflectirte Wellenzug den Resonator erreicht, vorausgesetzt, dass jener im „ersten Zeitraume“ gemessene Funke grösser ist als derjenige, welcher dem Maximum electrischer Kraft des „zweiten Zeitraumes“ entspricht.

Analog mit den Ausführungen in 6. sehen wir also, dass wir die „wassergefüllten Minima“ auch dann wiederfinden müssen, wenn unser Resonator von den freien Enden weit genug verschoben wird, während in der Nähe dieser Enden die Verhältnisse bedeutend verwickelter sind.

Was die experimentelle Nachweisung der hier berührten Verhältnisse betrifft, so kann diese nur höchst mangelhaft sein,

---

1) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 81. 1891.

solange man nicht für den Resonator, wie für die wellenführenden Drähte, eine genügend regelmässige graphische Darstellung der maximalen electrischen Kraft besitzt.

Vielleicht wäre es möglich die erforderlichen Experimente mit einem gleichen Secundärrahmen auszuführen, wie ich ihm benutzt habe. Ich möchte nur erwähnen, dass ich durch Wiederholung der Sarasin und de la Rive'schen Versuche die Ueberzeugung gewonnen habe, dass der vierte, vielleicht auch der dritte Knoten bei dem benutzten Resonator abgeflacht waren; es würde durch solche Experimente vielleicht festgestellt werden, wie viel Schwingungen der Resonator ausführt, nachdem ihn der directe Wellenzug erreicht hat, ehe der maximale Funke überspringt. —

6. *Berichtigung und Nachtrag zu meiner Notiz: „Zur Theorie magneto-optischer Erscheinungen"; von P. Drude.*

In der Notiz in Bd. 49 p. 690 dieser Annalen bin ich bei der Berechnung von Beobachtungen des Hrn. Zeemann über das Kerr'sche Phänomen am Kobalt zu dem Schlusse gekommen, dass dieselben weder mit Hülfe von einer, noch mit Hülfe zweier magneto-optischer Constanten genügend genau darstellbar seien. Ich muss letzteren Schluss zurücknehmen, da ich beim Studium der Zeemann'schen Arbeit, welches mir wegen der Unkenntniss der holländischen Sprache erschwert war, übersehen habe, dass Hr. Zeemann bei den verschiedenen Einfallswinkeln verschiedene Magnetisirungen des Kobaltspiegels angewandt hatte. Hr. Zeemann war so freundlich, mich brieflich auf diesen Punkt aufmerksam zu machen. — Bei Reduction auf gleiche Magnetisirung lassen sich, wie Zeemann selbst gezeigt hat[1]), die Beobachtungen gut mit Hülfe zweier Constanten, d. h. nach der Goldhammer'schen Theorie, dagegen nicht gut mit Hülfe einer Constanten, wie sie bisher in meinen Formeln auftritt, darstellen.

Trotzdem möchte ich, wie früher, auf die Nothwendigkeit von Beobachtungen über den Einfluss einer Oberflächenschicht auf die magneto-optischen Erscheinungen hinweisen, da es auffallend ist, dass für Kobalt und Nickel *eine* magneto-optische Constante nicht auszureichen scheint, wohl aber für Stahl, und dass die bisher zu den Beobachtungen benutzten Spiegel von Kobalt und Nickel sicher Oberflächenschichten besessen haben, wie aus den Werthen ihrer Haupteinfallswinkel zu schliessen ist, dagegen die benutzten Stahlspiegel in kaum merklicher Weise.

Meinen auf p. 695 in jener Notiz erhobener Einwand gegen die Goldhamer'che Darstellung seiner Theorie muss

1) P. Zeemann, Verslagen der Afdeeling Natuurkunde der Kon. Akademie van 29. Okt. 1893, p. 1882. Leyden.

ich trotz der in Bd. 50. p. 771 erfolgten Entgegnung des Hrn. Goldhammer aufrecht erhalten. Denn ich halte es für unmöglich, dass die Gleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \mathfrak{B}^2 \Delta U + \frac{\partial}{\partial h}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial y}\right)$$

für alle Werthe der Coordinaten und der Zeit innerhalb eines gewissen Raumgebietes erfüllt sein kann, wenn φ und U, V, W Exponentialfunctionen von nicht derselben Gestalt sind.

Ich möchte noch einige Worte hinzufügen über den jetzigen Stand der Theorie der magneto-optischen Erscheinungen. *Mathematisch* ist dieselbe insofern vollkommen zu nennen, als man ein für die Beobachtungen ausreichendes Erklärungssystem geben kann (die Erweiterung meines Erklärungssystems[1]) auf zwei magneto-optische Constanten lässt sich sofort dadurch erreichen, dass die der magnetischen Activität entsprechenden Zusatzglieder nicht nur erste Differentialquotienten nach der Zeit sind, sondern auch zweite, oder allgemeine gerade), *physikalisch* ist die Theorie aber deshalb unbefriedigend, weil man weder die Grösse, noch auch den Sinn der magnetischen Activität (das Vorzeichen der magneto-optischen Constanten) aus dem sonstigen physikalischen Verhalten der Körper voraussagen kann.

So ist eine Ableitung des Erklärungssystems allein aus der Vorstellung der Molecularwirbel, welche als Ursache für die Magnetisirung eines Körpers angesehen werden können, deshalb unbefriedigend, weil der Sinn der magnetischen Activität nicht nur davon abhängt, ob der Körper para- oder diamagnetisch ist. — Dass eine Erklärung durch die Beziehung zum Hall'schen Phänomen physikalisch nicht befriedigt, habe ich schon früher (l. c. p. 376) erwähnt.

Die von mir gewählte Form des Erklärungssystemes (Formeln (53) der citirten Arbeit) kann man so interpretiren, dass zu der im Aether stattfindenden magnetischen Polarisation noch hinzutritt eine durch die ponderablen Molecüle (Molecularmagnete) des magnetisch activen Körpers hervorgebrachte Polarisation, deren x-Componente den Werth hat:

---

1) P. Drude, Wied Ann. **46.** p. 377. 1892.

$$b\frac{\partial X}{\partial A} \text{ resp. } b\frac{\partial X}{\partial A} + b'\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial X}{\partial A},$$

je nachdem man eine (b) oder zwei (b und b') magneto-optische Constanten einführt. X bedeutet dabei die x-Componente der electrischen Kraft, $\partial X/\partial A$ den nach der Richtung (A) der Magnetisirung genommenen Differentialquotienten. — Diese Gleichungen wären physikalisch zu erklären, wenn ein Molecularmagnet gleichnamige electrische Ladungen an seinen Enden (und denen entgegengesetzte Ladungen in seinem Innern) besässe.

Ich habe Versuche angestellt, um die Existenz eines electrischen Feldes in einem magnetisirten magneto-activen Körper nachzuweisen, indem ich Schwefelkohlenstoff in ein kräftiges Magnetfeld brachte, und in denselben eine mit einem empfindlichen Hankel'schen Mikroskop verbundene Electrode eintauchte, während eine zweite eintauchende Electrode, die von ersterer isolirt war, zur Erde abgeleitet war. Ich konnte aber keinen Ausschlag wahrnehmen. — Ebensowenig konnte ich eine Aenderung der Magnetisirungsconstanten des Schwefelkohlenstoffs im electrischen Felde, oder eine Aenderung seiner Dielectricitätsconstanten im magnetischen Felde wahrnehmen.

Wenn vielleicht noch viele Versuche vergeblich sein werden, welche, wie die genannten, zur Auffindung des physikalischen Grundes der magnetischen Activität angestellt werden, so glaube ich doch, dass erst die Entdeckung einer bisher noch ungekannten Eigenschaft magneto-activer Körper uns den Schlüssel zum vollen Verständniss ihrer optischen Eigenschaften liefern kann.

Göttingen, im Februar 1894.

7. *Zur Demonstration der Hertz'schen Versuche; von P. Drude.*

Zur Demonstration der Hertz'schen Versuche eignet sich sehr gut die Warburg-Zehnder'sche Methode[1]), welche darauf beruht, dass die electrischen Schwingungen eine Glimmentladung zwischen zwei einander sehr nahe befindlichen Electroden G_1, G_2 einer Geissler'schen Röhre verursachen, welche die weithin sichtbare Entladung eines Accumulators hoher Spannung zwischen den zwei Hauptelectroden H_1, H_2 der Geissler'schen Röhre auslöst. — Ich will im Folgenden das erstere Electrodenpaar G_1, G_2 die Glimmelectroden nennen.

Diese Methode ist nur unbequem, weil nicht immer ein geeigneter Hochspannungsaccumulator zur Verfügung steht. Die von Zehnder angewandte Methode[2]), die Hauptentladung zwischen H_1, H_2 durch Abzweigung von dem speisenden Inductorium zu bewerkstelligen, functionirt nach meinen Versuchen nicht mit voller Sicherheit, wie es für demonstrative Zwecke wünschenswerth ist.

Durch Zuhülfenahme eines von L. Boltzmann[3]) vorgeschlagenen Verfahrens kann man nun alle Hertz'schen Versuche durch Anwendung einer Zehnder'schen Röhre auch ohne Benutzung eines Hochspannungsaccumulators bequem und sicher demonstriren.

Boltzmann schlug zur Demonstration *der Hohlspiegelversuche* vor, ein Electroskop durch die Hertz'schen Fünkchen laden zu lassen. Ich habe es für noch deutlicher befunden, wenn man das von einer guten Trockensäule geladene Electroskop durch die Hertz'schen Funken entladen lässt. Dazu muss die Spitze, welche hinter dem die electrischen Strahlen sammelnden Hohlspiegel angebracht ist, zur Erde abgeleitet sein, ebenso wie der eine Pol der Trockensäule, während der andere Pol

1) L. Zehnder, Wied. Ann. **47.** p. 77. 1892.
2) L. Zehnder, l. c. p. 90.
3) L. Boltzmann, Wied. Ann. **40.** p. 399. 1890.

derselben mit dem Electroskop und der hinter dem Hohlspiegel befindlichen Kugel metallisch verbunden ist. Wenn Fünkchen zwischen Spitze und Kugel überschlagen, zucken die Blätter des Electroskops zusammen, bez. fallen bei intensivem Funkenstrom ganz zusammen. Sowie die Hertz'schen Funken aufhören, spreizen sich die Blätter wieder auseinander. Zweckmässig projicirt man die Blätter des Electroskops durch eine Petroleum- oder electrische Lampe auf einen Schirm. Bei geeigneter Aufstellung desselben kann man das Projectionsbild auch in kaum verdunkeltem Zimmer einem grossen Auditorium sichtbar machen.

In dieser Weise ist mir die objective Darstellung aller Hohlspiegelversuche gut gelungen[1]), auch der von Zehnder auf der Nürnberger Naturforscherversammlung vorgeführte Versuch, der mit zu den schönsten gehört, über die Interferenz von zwei parallelen Metallblechen reflectirten Wellen, welche einen gewissen Abstand voneinander besitzen (Analogon zum Newton'schen Farbenglase). Ich konnte deutlich zehn aufeinanderfolgende Maxima, resp. Minima der Wirkung nachweisen, wobei die Distanz der beiden Metallbleche um je 15 cm geändert werden musste.

Diese Demonstrationsmethode leidet nur an dem Uebelstande, dass der empfangende Hohlspiegel erschütterungsfrei aufgestellt sein muss, weil die Spitze und Kugel sich bei Erschütterungen oft direct berühren. Wendet man nun aber anstatt der Funken zwischen Spitze und Kugel die Glimmentladung zwischen den Electroden G_1, G_2 einer Zehnder'schen Röhre an, so gelingen die Versuche sehr gut und man ist frei von Störungen durch Erschütterungen. Ich habe indess nur schlechte Resultate erzielt oder gar keine, wenn die an G_1, G_2 angeschmolzenen Platindrähte einfach an die Kugel und Spitze, welche weit auseinandergeschraubt wurden, angelegt wurden. Offenbar stimmt in diesem Falle die Eigenschwingungsdauer des mit G_1, G_2 verbundenen Metallsystems zu wenig überein mit der Schwingungsdauer des Erregers.

Folgende Anordnung habe ich am zweckmässigsten befunden. An G_1, G_2 werden zwei gerade Kupferdrähte D_1, D_2

1) Die Erregerfunken sprangen in Petroleum über. Sie bleiben dann stets wirksam, ohne Putzen des Erregers.

metallisch angeschlossen (Fig. 1), entweder durch Umwickelung mit den an G_1, G_2 angelötheten Platindrähten, oder indem man in die Enden E_1, E_2 der Glasröhren, welche den Electroden G_1, G_2 zum Halt dienen, Quecksilber giesst, in welches die Drähte D_1, D_2 eingetaucht werden. Kleine Stopfen hindern das Quecksilber am Ausfliessen. — Die Länge der Drähte D_1, D_2 wird so bemessen, dass das ganze System auf den Erreger abgestimmt ist. Man kann dies leicht in jedem Falle vornehmen, indem man D_1, D_2 zunächst zu lang wählt, die Röhre dem Erreger in etwa 1,5 m Entfernung gegenüberstellt, wobei die Drähte parallel zur electrischen Kraft gerichtet werden, und nun die Drähte D_1, D_2 successive durch Abkneifen verkürzt, bis dass die Glimmentladung zwischen G_1 und G_2 am lebhaftesten geworden ist.

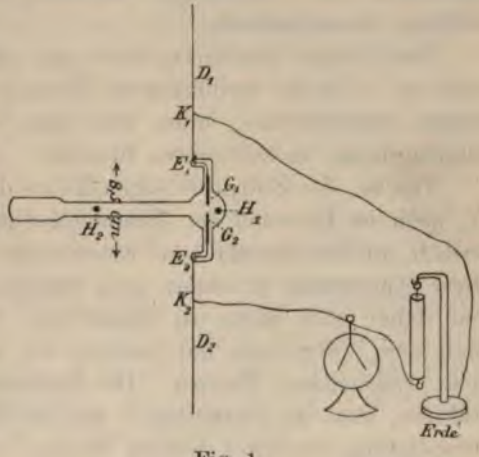


Fig. 1.

Bei dem nach den Hertz'schen Angaben construirtem Erreger, dem eine Wellenlänge λ von 60 cm zugehört, musste ich den Drähten D_1, D_2 je eine Länge von 21,5 cm geben, um Resonanz zu erreichen. Bei der Gestaltung und Dimensionirung der von mir benutzten Zehnder'schen Röhre (vgl. Fig. 1) beträgt so die Länge der ganzen Leitung des Resonators $2.21{,}5+8{,}5+2=53{,}5$ cm. Die Differenz dieser Länge gegen 60 cm wird durch die Capacität der Glimmelectroden G_1, G_2 veranlasst, welche ziemlich bedeutend ist wegen der kleinen gegenseitigen Entfernung (etwa 0,1 mm) der Endflächen von G_1 und G_2.

Bringt man nun die Drähte D_1, D_2 in die Brennlinie des empfangenden Hohlspiegels, so kann man noch in weiter Entfernung desselben vom Erreger die Glimmentladung beobachten.

Der Resonator gestattet die Anlegung von Capacitäten im

Schwingungsknoten der electrischen Kraft, ohne dadurch seine Eigenschwingungen zu ändern. Der Schwingungsknoten liegt bei einem geraden Drahte ohne Endcapacitäten in der Mitte. Wegen der Capacität der Glimmelectroden rücken die Knoten K_1, K_2 des Systems (vgl. Fig. 1) etwas nach den Glimmelectroden hin, da die Distanz der Knoten vom freien Ende des Resonators $\frac{1}{4}\lambda = 15$ cm betragen muss. — In den Punkten K_1 und K_2 kann man daher zwei Drähte anlegen[1]), von denen der eine zur Erde führt, während der andere zum Electroskop und zur Trockensäule geht. Der erstere Draht braucht einfach an den Hohlspiegel angelegt zu werden, der zweite Draht durchsetzt den Hohlspiegel isolirend oder wird aus seiner Oeffnung herausgeführt.

Durch diese Anordnung kann man alle Hohlspiegelversuche sehr gut in nicht verdunkeltem Zimmer einem grossen Auditorium demonstriren, ohne dass man Störungen durch Erschütterungen zu befürchten braucht.

Da bei der Zehnder'schen Röhre die eine Hauptelectrode H_1 noch im Bereiche der Glimmentladung liegt, so kann man auch H_1 mit Trockensäule und Electroskop verbinden, anstatt G_1. Diese Anordnung ist sogar noch empfindlicher als die vorige, und daher noch mehr zu empfehlen. Einen Unterschied je nach dem Vorzeichen der Ladung von H_1 habe ich bis jetzt nicht wahrnehmen können. Die Erscheinung ist wohl so zu erklären, dass die Gasmolecüle bei der Glimmentladung (durch Dissociation) electrisch leitend werden.[2])

Die Bildung stehender Wellen vor einer ebenen Metallwand, auf welche ein electrischer Strahl senkrecht auftrifft, kann man mit der beschriebenen Anordnung gut demonstriren, indem man die in der beschriebenen Weise montirte Zehnder'sche Röhre (frei, ohne empfangenden Hohlspiegel) vor der Metallwand verschiebt. So kann man, wenn die Metallwand 2 m vom Erreger-Hohlspiegel entfernt ist, sehr deutlich vier aufeinanderfolgende Knoten der electrischen Kraft (im Spiegel

1) Es kommt nicht genau darauf an, dass gerade die Knoten K_1, K_2 getroffen werden. Die Drähte dürfen nur nicht nahe an das Ende von D_1, D_2 angelegt werden.

2) Der galvanische Widerstand beziffert sich nach Millionen Ohm. Ich denke bald genauer darüber zu berichten.

selbst, und 30, 60, 90 cm davor) demonstriren, in denen die Blätter des Electroskops ruhig gespreizt stehen, während sie in den dazwischen liegenden Bäuchen ganz zusammenfallen.

Die Erscheinung der sogenannten *multiplen Resonanz* gelingt ebenfalls gut zu demonstriren; indem man die Länge der Drähte $D_1 D_2$ variirt, erhält man verschiedene Lagen der Knotenpunkte der stehenden Wellen. Folgende Tabelle enthält die Resultate einiger roher Messungen. L bedeutet die Länge der ganzen Secundärleitung. Die Metallwand war meist 1,87 m von der Oeffnung des Erregerhohlspiegels entfernt.

L	Lage der Knoten in Centimeter von der Metallwand aus gerechnet	λ	$\lambda - L$
66,5	34, 70	69	2,5
60,5	32, 67	66	5,5
57,5	33, 66	66	8,5
55,0	31 63	63	8,0
53,5 (Reson.)	29, 60	59	5,5
52,5	26, 57, 90	57	4,5
41,5	22, 47, 72	47	5,5
39,5	20, 42,	41	1,5

Wenn man die Wellen anstatt von einer Metallwand von einem *Drahtgitter* reflectiren lässt, dessen Drähte parallel zur electrischen Kraft liegen, so beobachtet man dieselbe Knotenlage, wie bei der Metallwand. So ergab sich unter Anwendung desselben Resonators ($L = 53{,}5$) beim Gitter

für den ersten Knoten: 28; 29; 31,5; 31,5; — Mittel 30,0
„ „ zweiten „ 62; 62; 59; — „ 61,0,

bei der Metallwand

für den ersten Knoten: 32; 31 — Mittel 31,5
„ „ zweiten „ 63; 61 — „ 62,0.

Die Phasenänderung, welche die Wellen beim Gitter erleiden, ist also nicht merkbar verschieden von π. Dies steht in Uebereinstimmung mit Berechnungen von J. J. Thomson[1]), nach denen die Phasenänderung nicht merkbar von π verschieden sein soll, wenn die Dicke der Drähte des Gitters klein gegen ihre gegenseitige Entfernungen ist.

1) J. J. Thomson, Recent researches in electricity and magnetism, Oxford 1893. p. 427, Formel (2).

Dadurch, dass die Hauptelectrode H_1 ebenfalls durch die Glimmentladung zwischen G_1 und G_2 entladen wird, kann man die Zehnder'sche Röhre auch sehr gut zur Demonstration der Wirkung *geschlossener* (nicht geradliniger) *Resonatoren* benutzen. Es ist dieses sehr günstig, weil man so auch die Wirkung der magnetischen Kraft demonstriren kann.

Die Versuche, welche Hertz in Wied. Ann. 34. p. 155. 1888 beschrieben hat, und durch welche man *die Vertheilung der electrischen und magnetischen Kraft um eine gradlinige Schwingung* untersuchen kann, lassen sich sämmtlich durch folgende Anordnung sicher demonstriren:

Auf dem Gestell, welches dem kreisförmigen Resonator (von 75 cm Durchmesser) zum Träger dient, wird die Zehnder'sche Röhre befestigt, sodass die Glimmelectroden nahe bei der Unterbrechungsstelle des Resonators liegen. Die zu G_1, G_2 führenden Platindrähe werden an den Resonator angelegt in der Nähe der Unterbrechungsstelle. H_1 wird mit dem Electroskop und der Trockensäule verbunden, während der Resonator an dem Punkte K, welcher seiner Unterbrechungsstelle gegenüber liegt, zur Erde abgeleitet wird. Die Erdleitung stört nicht, weil K ein Knoten der electrischen Kraft ist. — Diese Anordnung ist, abgesehen von ihrer besseren Demonstrationsfähigkeit, sogar empfindlicher, als die Beobachtung der directen Resonatorfunken. — Man kann alle, von Hertz beschriebenen Versuche sicher demonstriren, u. A. auch, dass die Schwingungen im Resonator aufhören, wenn man seine Capacität durch aufgehängte Staniolblätter ändert. Das Electroskop steht dann ruhig in Spreizstellung, um sofort zusammenzuzucken, wenn man die Staniolblätter wieder fort nimmt. — Von Wichtigkeit ist, dass der Experimentator sich weit vom Resonator entfernen kann. Man überzeugt sich nämlich leicht, dass die Erscheinungen unter Umständen gestört werden durch die Nähe menschlicher Körper, dass z. B. die Schwingungen im Resonator dadurch wieder hervorgerufen werden, während sie fehlen, wenn man nicht an ihn herantritt.

Will man schnellere Schwingungen studiren, als sie dem Resonator von 75 cm Durchmesser entsprechen, so kann man zweckmässig einen Kupferdraht D direct in die Enden E_1, E_2 der Glasröhren der Zehnder'schen Röhre einfügen (vgl. Fig. 2)

und mit den zu G_1, G_2 führenden Platindrähten umwickeln. Ich erhielt Resonanz mit dem Hohlspiegelerreger, wenn der Draht D die Länge von 15,5 cm besass. Die ganze Länge L der Resonatorleitung betrug daher 24 cm. Die Differenz von L gegen $\frac{1}{2}\lambda = 30$ cm rührt wiederum her von der Capacität der Glimmelectroden G_1, G_2.

Mit einem so gestalteten Resonator kann man nun alle *Erscheinungen, in stehenden Wellen,* welche Herz in Wied. Ann. 34, p. 609. 1888 beschrieben hat, schon gut an den kurzen Wellen des Hohlspiegelerregers bei Reflexion von einer mässig grossen Metallwand (2 m hoch und breit) demonstriren. Diese Erscheinungen, z. B. die verschiedene Lage der Bäuche und Knoten der electrischen, bezw. magnetischen Kraft sind so ausserordentlich instructiv, dass ich es bisher stets als Mangel empfunden habe, gerade diese Versuche nicht einem grösseren Auditorium demonstriren zu können. — Es gelingt dies aber in der genannten Weise durchaus.

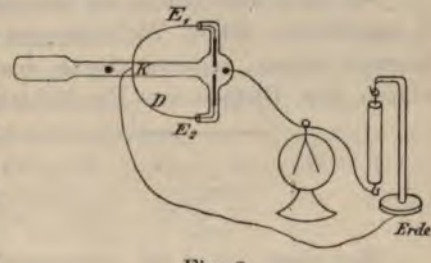


Fig. 2.

Mit der nach Fig. 2 montirten Zehnder'schen Röhre kann man auch sehr gut die Wirkung der *längs Drähten fortgepflanzten* electromagnetischen Kräfte demonstriren; so z. B. die Erscheinung der *multiplen Resonanz.*

Man lässt dazu am zweckmässigsten die Zehnder'sche Röhre in fester Lage zwischen den Paralleldrähten der Lecher'schen oder Blondlot'schen Anordnung, und verschiebt hinter der Röhre einen Metallbügel (Brücke), auf den Drähten. Je nach seiner Entfernung von der Röhre liegen die Blätter des Electroskops zusammen, oder spreizen ruhig. Diese successiven Distanzen der Brücke richten sich nur nach den Dimensionen des Resonators, d. h. der Länge des Drahtes D. Ich fand, dass die Wellenlänge ziemlich unabhängig von der Gestalt des Drahtes D ist. Der Resonator reagirt sowohl auf die electrische, als auf die magnetische Kraft. Wenn die Brücke in einem Knoten für erstere liegt, so liegt sie in einem Bauch für letztere Kraft. — Alles dies ist ohne weiteres demonstrir-

bar. — Die Blondlot'sche Anordnung ist zum Studium kurzer Wellen der Lecher'schen vorzuziehen. Ich habe wenigstens mit ersterer bessere Resultate, als mit letzterer erhalten. Für einen Resonator der Länge $L = 41$ cm konnte ich deutlich 7 successive Knoten der electrischen Kraft nachweisen, deren Distanz je 52 cm betrug. Für die magnetische Kraft konnte ich 4—5 Knoten nachweisen. (Ob der Resonator besser auf die electrische Kraft anspricht, oder auf die magnetische, hängt von seiner Gestalt und Lage ab. Ich denke darauf ausführlicher demnächst zurückkommen zu können.) — Mit derselben Blondlot'schen Anordnung konnte ich auch mit dem Resonator der Länge $L = 24$ cm deutlich stehende Wellen nachweisen. Die Distanz der successiven Knoten betrug nahezu 30 cm.

Ich lasse hier einige, zu Resonatoren verschiedener Länge L zugehörige halbe Wellenlängen (Distanz der successiven Knoten) folgen, welche ich an dem Drahtsystem (roh) beobachtete (die Distanz der Paralleldrähte betrug 11 cm).

L	24	31	41	48	54
$\frac{1}{2}\lambda$	30	43	52	62	69

Man kann leicht die *Schirmwirkung* zeigen, welche selbst ein dünner, geschlossener Metalldraht auf Punkte der von ihm umgrenzten Fläche ausübt. Wenn die Ebene des Resonators senkrecht zu den Paralleldrähten liegt, sodass der Resonator auf die electrische Kraft reagirt, so gehen die Goldblätter, die ursprünglich durch die Glimmentladung zusammenfielen, sofort in Spreizstellung, wenn man die Resonatorleitung mit einem geschlossenen, von ihr isolirten Metalldraht umgrenzt.

Wenn man einen Metallbügel (Brücke) über die Paralleldrähte an einer solchen Stelle legt, dass eine am Ende der Drähte angelegte Geissler'sche Röhre lebhaft leuchtet, so hörte die Wirkung der electrischen und magnetischen Kräfte auf einen Resonator von beliebigen Dimensionen hinter der Brücke nicht auf. Sie ist zwar schwächer, wie vor der Brücke, sodass im allgemeinen das Electroskop ruhig geladen bleibt; sowie man aber hinter der ersten Brücke und dem Resonator noch eine zweite Brücke auflegt, so zucken die Bläter des

Electroskops lebhaft zusammen, wenn die zweite Brücke in geeigneten Distanzen hinter dem Resonator liegt. Durch Verschieben dieser zweiten Brücke erhält man so dieselbe Wellenlänge der Resonatorschwingung, als wenn man die erste Brücke nicht auflegt. — Diese Erscheinung ist auffallend, weil durch das Auflegen der ersten Brücke im hinteren Theile des Drahtsystems regelmässige, wenig gedämpfte Schwingungen von einer bestimmten Periode entstehen. — Bei der weiteren Verfolgung dieser Erscheinung bemerkte ich, dass es gar nicht auf eine bestimmte Stellung der ersten Brücke dabei ankommt, sondern dass sie auch eintreten bei beliebiger (nur nicht vom Erreger zu weit, etwa über 6 m, entfernten) Lage. In diesem Falle kann man durch eine gewöhnliche, an die Paralleldrähte mit den Electroden angehängte Geissler'sche Röhre die Existenz von electrischen Schwingungen hinter der Brücke gar nicht mehr nachweisen. Trotzdem sind sie also noch vorhanden, und zwar in dem Maasse, dass man sie zur Bestimmung der Wellenlänge der Resonatorschwingung verwerthen kann.

Von der Existenz dieser Schwingungen überzeugt man sich auch, wenn man die Glimmelectroden metallisch mit dem hinteren Ende der Paralleldrähte verbindet. Die Glimmentladung hört bei keiner Stellung der Brücke auf, sie wird zwar in den Resonanzstellungen derselben besonders intensiv.

Wegen dieser zu grossen Empfindlichkeit kann man daher in dieser Weise die von Lecher entdeckten *Resonanzerscheinungen* nicht demonstriren. Es gelingt dies aber, wenn man die Platindrähte der Glimmelectroden um zwei Glasröhrchen wickelt, welche (nach dem Vorschlag von Rubens [1]) auf die Paralleldrähte aufgeschoben werden. Die Dicke, resp. die Bewickelung der Glasröhrchen kann man so reguliren, dass die Glimmentladung nur bei den Resonanzstellungen der Brücke einsetzt. In diesem Falle stört aber meist das Anlegen der Erd- oder Electroskopleitung an die Glimmelectroden.

Dagegen gelangt man zum Ziel, wenn man die Hauptelectroden metallisch an die Paralleldräht anlegt, und die Glimmelectroden mit der Erde, resp. dem Electroskop und der Trockensäule verbindet. Nur ist die gewöhnliche Form

1) H. Rubens, Wied. Ann. **42**. p. 154. 1891.

der Zehnder'schen Röhren wegen ihres zu kleinen Querschnittes nicht sehr empfindlich, sodass manche Oberschwingungen versagen. — Will man daher diese Resonanzerscheinungen im unverdunkelten Zimmer demonstriren, so verfährt man am besten so, dass man in eine empfindliche Geissler'sche Röhre, welche entweder mit ihren Hauptelectroden an die Paralleldrähte angelegt oder einfach über dieselben übergelegt wird (ohne Electroden), zwei Seitenelectroden G_1, G_2 einschmilzt, welche beide in die Leuchtmasse der Geissler'schen Röhre hineinragen. Wird G_1 zur Erde abgeleitet, G_2 mit Trockensäule und Electroskop verbunden, so fallen dessen Blätter in den Rosonanzstellungen der Brücke zusammen, während sie sonst ruhig spreizen.

Man kann also nach der beschriebenen Methode alle an die Hertz'schen Schwingungen anknüpfenden Versuche mit Hülfe einer Zehnder'schen Röhre im unverdunkelten Raume demonstriren, ohne Anwendung eines Hochspannungsaccumulators und ohne erschütterungsfreie Aufstellung.

Göttingen, Ende April 1894.

8. *Einige Bemerkungen anlässlich der bolometrischen Arbeiten von Fr. Paschen; von Knut Ångström.*

1. In diesen Annalen hat Hr. Fr. Paschen einige Untersuchungen über die Strahlung und Absorption der Gase veröffentlicht, welche in mehrfacher Hinsicht beachtenswerth scheinen.[1]) Obschon die Resultate, zu welchen Hr. Paschen gekommen ist, soweit uns der Untersuchungsgegenstand gemeinsam ist, in den Hauptpunkten gut zu denjenigen meiner früheren Arbeiten stimmen, sehe ich mich doch, um hinsichtlich einiger Fragen Missverständnisse zu vermeiden, zu einer Erklärung genöthigt, der ich bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen über die oben erwähnte Arbeit beifüge.

2. Die Luftschicht, welche die Strahlung in dem von Hrn. Paschen benutzten Spectrobolometer durchdringen muss, bevor sie den Bolometerstreif trifft, ist ca. 83 cm. Durch die Kohlensäure und den Wasserdampf der Zimmerluft wird die Strahlung absorbirt, und zwar beträgt diese Absorption in dem Absorptionsgebiete der Kohlensäure — nach der Angabe des Hrn. Paschen — 30 Proc. Die Vernachlässigung dieser Absorption ist, wie Hrn. Paschen meint, eine Quelle von Fehlern in früheren Arbeiten gewesen, und speciell in seinen Beobachtungen über die Kohlensäureabsorption würde der Rechenfehler 6 Proc. betragen.[2])

Um dies zu erweisen, schreibt Hr. Paschen Folgendes: (p. 9—10) „Wir berechnen dazu zunächst in der Ångströmschen Weise die Absorption. Der Ausschlag des Galvanometers betrug für $\delta = 29°28'$ Fig. 2 Curve 2 mit CO_2 im Rohr 14,5 mm. Der Ausschlag für die Intensität der continuirlichen Energiecurve würde an dieser Stelle ca. 134 mm betragen haben, wenn die Luft im Spectralapparat und der Röhre kohlensäurefrei gewesen wäre. Der Kohlensäuregehalt der Luft bedingt an dieser Stelle eine Absorption von ca. 30 Proc. (mittlerer Werth)

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409. 1893 und **51.** p. 1. 1894.
2) F. Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 2. 9. 10 und 38.

d. h. der Galvanometerausschlag, den Ångström als Intensität der Lichtquelle vor der Absorption nach seiner Methode erhalten hätte, beträgt nicht 134 mm, sondern 134—134·30/100 mm = 93,8 mm. Als absorbirter Bruchtheil ergibt sich dann nach Ångström (93,8—14,5)/93,8 = 79,3/93,8 oder 84,5 Proc. Als Intensität des einfallenden Lichtes ist aber offenbar diejenige der Energiecurve ohne die Absorption der CO_2 in der Luft zu nehmen. Denn die Absorption ändert sich im betrachteten Falle nicht mehr merklich, ob die CO_2 der Luft zu der 7 cm dicken CO_2-Schicht noch hinzukommt oder nicht. Der Ansatz zur Berechnung der Absorption muss lauten:

$$\frac{134-14{,}5}{134} \cdot 100\,\text{Proc.} = 89{,}2\,\text{Proc.},$$

d. h. die Ångström'sche Berechnungsweise bringt für diesen Fall einen Fehler von 6 Proc. mit sich."

Wie wir sehen, hat Hr. Paschen Schlüsse betreffs *meiner* Berechnungen mit Anwendung der durch *seinen* Apparat bedingten Verhältnisse gezogen. Aus den Angaben über meinen Apparat ersieht man aber, dass die Zimmerluft hier nicht 83 cm betragen kann, und dieselbe beträgt auch hier in der That nur ca. 50 cm. *Wäre* also im übrigen die Anschauung des Hrn. Paschen *richtig*, würde doch bei meinen Versuchen der Berechnungsfehler nur ca. 3,5 Proc. betragen.

Die ganze Anschauung Paschen's ist aber nicht richtig, wie das Folgende zeigt. Bezeichnen wir nämlich mit J_0 die Strahlung, welche vom Bolometerstreifen aufgenommen wird, wenn das Absorptionsrohr und der Spectrobolometer luftleer wären, so ist

$$J_1 = J_0 e^{-kl}$$

die Strahlung, welche wir bei leerem Absorptionsrohre und zwar nach Absorption durch die Zimmerluft in den Spectrobolometer beobachten können (wenn nämlich k und l den Absorptionscoefficienten und die Schichtdicke bezeichnen.) Wird aber ein absorbirendes Gas in das Rohr eingeführt, so erhält der Bolometer (mit denselben Bezeichnungen wie oben) die Strahlung

$$J_2 = J_0 e^{-kl} \times e^{-k_1 l_1} = J_1 e^{k_1 l_1},$$

woraus hervorgeht, dass in diesem Falle J_1 als die auf das

Gas einfallende Strahlung zu betrachten ist. Das Verhältniss des absorbirten zu dem einfallenden Theil der Strahlung ist also hier:

$$\frac{J_1 - J_2}{J_1},$$

und nach diesen Formeln habe ich und, wie ich glaube, alle Anderen, welche sich früher mit solchen Fragen beschäftigten, die Absorption berechnet.[1]) Wie Hr. Paschen zur Anwendung des Ausdruckes

$$\frac{J_0 - J_2}{J_0}$$

kommt, ist ziemlich schwer verständlich. Will er aber J_0 in seiner Formel einführen, so muss er auch J_2 für die Absorption der Zimmerluft corrigiren und dann werden die beiden Ausdrücke völlig identisch. In dem von Hrn. Paschen angeführten Beispiel findet man also, mit Zugrundelegung seiner eigenen Angaben

$$\frac{134 - 14{,}5 \times {}^{10}/_{7}}{134} \cdot 100 \text{ Proc.} = 84{,}5 \text{ Proc.},$$

das ist dieselbe Absorption wie oben nach meiner Berechnung. Ist die Strahlung homogen, so ist natürlich jene die einzig richtige, und nur unter dieser Voraussetzung kann überhaupt eine solche Berechnung ausgeführt werden. Meint aber Hr. Paschen, dass die Strahlung nicht homogen sei, und dass durch die 7 cm CO_2 die Absorption in diesem Spectralgebiete wirklich abgeschlossen sei, so repräsentirt oben 14,5 falsches Licht und die Absorption würde 100 Proc. betragen.

3. Hr. Paschen findet bei seiner Versuchsanordnung die Absorptionsmaxima bedeutend tiefer und schärfer als ich. Dies sucht er durch die Unreinheit meines Spectrums zu erklären, und er schliesst hieraus, dass es unzweckmässig sei, das ultrarothe Spectrum durch Linsen herzustellen. Es ist sehr möglich, dass Paschen's Spectrum reiner war als das meinige, die Hauptursache der Differenzen dürfte jedoch die sein, dass er mit bedeutend grösserer Dispersion gearbeitet hat und dass

1) Eine ausführliche Darstellung dieser Frage mit Berücksichtigung der Reflexion findet man in der schönen Arbeit „Bolometrisch Onderzoek van Absorptiespectra" von W. H. Julius, Verh. der K. Akad. van Wet. te Amsterdam 1892, auch deutsch in den „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses", 1893.

demzufolge sein Bolometerstreif ein engeres Gebiet des Spectrums eingenommen hat. Dass unter solchen Umständen die Absorptionsstreifen schärfer werden, ist ja natürlich. Es mag jedoch hervorgehoben werden, dass keiner von den Schlüssen, welche ich über die Lage der Absorptionsstreifen, das Verhältniss der Absorption der Dämpfe zu der der Flüssigkeiten etc., gezogen habe, von diesen Umständen berührt werden.

4. Obschon wir es als einen Vorzug der Arbeiten von Hrn. Paschen bezeichnen können, dass er nicht die Absorption nach seiner oben erwähnten Methode berechnet hat, müssen wir doch bedauern, dass er so wenig von dem Beobachtungsmaterial publicirt hat, dass die Möglichkeit einer weiteren Anwendung und Controlle desselben sehr verringert wird. Hr. Paschen gibt nämlich im allgemeinen nur graphische Darstellungen seiner Beobachtungen, und in diese werden oft nicht einmal die beobachteten Punkte eingetragen. Es scheint mir auch, dass einige dieser Curven nicht ganz genau die wahren Verhältnisse darstellen. So hat z. B. Hr. Paschen niemals das Energiespectrum seiner Wärmequelle ohne die Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Zimmerluft beobachtet. Wie findet nun Hr. Paschen dieses Spectrum *ohne Absorption*, welches seiner Ansicht nach, wie wir oben gesehen haben, als Grundlage für die Berechnung der Absorption dienen soll? Er zieht eine Curve durch die Punkte der beobachteten Curve, bei denen seiner Meinung nach keine Absorption stattfindet. In dieser Weise wird er genöthigt, die Curve zwischen den Deviationen 26°—29° (über ein Viertel seines ultrarothen Spectrums; vgl. seine Zeichnung Fig. 2, Curve 1 der letzten Abhandlung) zu interpoliren, wobei er zweifellos diese Curve zu niedrig zieht, indem diese bei 27°25′ so gezogen ist, als wäre die Absorption hier $= 0$. Wie kann man übrigens wissen, ob nicht gerade in diesem Punkte, wo eine Absorption vorhanden ist, das Spectrum der Wärmequelle Abweichungen von der continuirlichen Curve zeigt? Ein nicht absolut schwarzer Körper, von einem Gase mit Absorptionsmaxima umgeben, dürfte nämlich infolge des Gases primär eine verstärkte Strahlung in den Gasmaxima zeigen.

Aus dem Gesagten geht wohl zur Genüge hervor, dass man auf der von Hrn. Paschen vorgeschlagenen Grundlage keine genaue Berechnung der Absorption ausführen kann.

5. Unter den vielen Schlussfolgerungen, welche Hr. Paschen gezogen hat, erscheinen mir einige nicht neu, andere verfrüht. So ist z. B. die Schlussfolgerung über die Möglichkeit, „die Temperatur der Sonne aus Versuchen über die Gesammtstrahlung zu extrapoliren“ (p. 30 der letzten Abhandlung), offenbar nicht richtig. Denn schon ein Blick auf das wohl bekannte sichtbare Spectrum der Sonne lehrt uns, dass es nicht ohne weiteres erlaubt ist, „die Strahlungsgesetze, die für feste Körper aufgestellt sind, auf ihre Strahlung anzuwenden“.

Die Anschauungen von Zöllner und Wüllner, dass Gase von hinreichend grosser Schichtendicke ein continuirliches Spectrum ergeben, glaubt Hr. Paschen durch Versuche mit Kohlensäure in einem 33 cm langen Absorptionsrohre widerlegt zu haben (p. 31—33 und 39 der letzten Abhandlung). Es zeigt sich nämlich an einer Stelle ausserhalb des Absorptionsgebietes keine merkbare Absorption. Dass aber Gase von bedeutend grösserer Schichtendicke Stellen von einer nicht wahrnehmbaren Absorption hätten, war schon längst bekannt, und die, welche den oben erwähnten Satz vertheidigen, werden wohl kaum von ihrem Irrthum durch die angeführten Versuche überzeugt werden.

Das Resultat, dass Gase nicht „durch *eine* einzige Schwingungsperiode charakterisirt sind“ (p. 23) ist nicht neu.[1]) Dass die CO_2 „ausser dem starken Maximum noch ein schwächeres hat“, ist auch unwiderlegbar erwiesen. Hr. Paschen sagt wohl (p. 11 der letzten Abhandlung): „Da die Gewissheit aus Ångström's Versuchen nicht hervorgeht, dass jeglicher Wasserdampf aus der CO_2 beseitigt war etc.“ Die von mir beobachtete Absorption war jedoch im Verhältniss zu den Beobachtungsfehlern sehr beträchtlich, und ich habe ausdrücklich gesagt, dass die CO_2 mittels Durchleitens durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet war.[2])

6. Zu den bemerkenswerthesten Resultaten der Arbeiten von Hrn. Paschen gehört zweifellos die Verschiebung der Strahlungsmaxima eines Gases mit Veränderung der Temperatur. Eine Erklärung dieses Verhältnisses hat Hr. Paschen nicht ge-

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akad. Förh. No. 9. p. 556. 1889 und Physikalische Revue I. p. 609. 1892.

2) K. Ångström, l. c. p. 555 und 606 resp.

geben. Meines Erachtens dürfte jedoch diese Verschiebung nur scheinbar und eine Folge der unsymmetrischen Verhältnisse in der Umgebung des Maximums sein. Bei den Versuchen von Hr. Paschen ist das erwärmte Gas immer von kälteren absorbirenden Hüllen umgeben, welche mithin eine beträchtliche Absorption ausüben müssen. Je höher die Temperatur der strahlenden Gasmasse ist, desto grösser wird relativ die Schichtendicke der absorbirenden Gasmasse, und wenn die beobachteten Strahlungsmaxima nicht als homogene Linien, sondern, was wohl zweifellos das Richtige ist, als unsymmetrische Bänder oder vielleicht Liniengruppen zu betrachten sind, so kann die beobachtete Verschiebung nur einfach eine Folge der Absorption sein. Die bolometrischen Beobachtungen haben uns sehr vieles über die allgemeinen Verhältnisse in Spectralgebieten, welche uns früher vollständig unbekannt waren, gelehrt und werden uns wohl auch noch fernerhin viel neues lehren; was aber die Einzelheiten im ultrarothen Spectrum betrifft, müssen wir uns noch durch die im sichtbaren Spectrum gewonnenen Erfahrungen leiten lassen. Gerade diese lehren uns, dass die Lage der Linien sehr beständig ist und dass auch die sehr scharfen Spectrallinien selten vollständig homogenes Licht enthalten.[1]) Die von Hrn. Paschen beobachtete Thatsache dürfte, glauben wir, hierdurch erklärt werden und die ganze Erscheinung erinnert auch sehr stark an einige von Cornu beschriebenen Umkehrungen der Spectrallinien (raies spontanément renversables).[2])

Mit dem Obigen habe ich natürlich keine vollständige Kritik der bezüglichen Arbeit beabsichtigt.[3]) Ich habe nur ein paar Bemerkungen in einigen mich besonders angehenden Fragen gemacht, und ebenso wenig es meine Absicht ist, alles, was hier nicht berührt wird, zu vertheidigen, ebenso wenig will ich die grossen Verdienste der Arbeit in Abrede stellen. Schon das zum ersten Male dargestellte ultrarothe Wasserdampfspectrum macht Paschen's Arbeit besonders wichtig.

Upsala, Februar 1894.

---

1) A. Michelson, Phil. Mag. V, **34.** p. 280. 1892.

2) A. Cornu, Journ. de Phys. II. **5.** p. 93. 1886.

3) Vgl. andere Bemerkungen von: H. Rubens, Wied. Ann. **51.** p. 392. 1894; E. Pringsheim, Wied. Ann. **51.** p. 441. 1894.

9. *Ueber die Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes an dünnen Schichten; von W. Wernicke.*

Optische Phasenanalyse.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit, welche die Phase des von dünnen Metallschichten reflectirten Lichtes gegen geringe Spuren fremder Körper zeigt, lässt erkennen, dass diese Phasenbeobachtungen, falls man die Ursachen ihrer Veränderungen sicher erforscht hat, ein Gebiet eröffnen, welches bisher dem Auge und der Erkenntniss verschlossen war. Nicht nur ermöglichen sie die Wahrnehmung und Messung kleinster Grössen von einer Grössenordnung, wie man sie dem Durchmesser eines Molecüls zuschreibt; sie lassen auch Substanzen entdecken und in ihren Eigenschaften bestimmen, wenn dieselben in so geringer Menge vorhanden sind, dass selbst die empfindlichsten Reactionen der Spectralanalyse sie nicht nachweisen können.

In der letzten Mittheilung [1]) ist der Beweis geführt, dass die wahre Phasenänderung des von reinem cohärenten Silber reflectirten Lichtes stets beobachtet wird, wenn man sicher ist, dass am Silber kein fremder Körper haftet und dass die entgegengesetzte Erscheinung der anomalen Phasenänderung nur dann eintreten kann, wenn jene Sicherheit nicht vorhanden ist. Ueber die Natur des Körpers, welcher die Anomalie hervorbringt, war noch nichts ermittelt. In der folgenden Untersuchung suche ich zunächst die Substanzen zu bestimmen, welche die Anomalie verursachen können. Ueberall ist vorausgesetzt, dass das vordere der beiden durchsichtigen Mittel, zwischen denen die dünne Schicht sich befindet, das optisch dichtere ist. Diese Versuchsanordnung ist bei weitem der umgekehrten vorzuziehen, weil die auftretenden Erscheinungen weit ausgeprägter, die Phasenänderungen weit beträchtlicher sind.

1) W. Wernicke, Wied. Ann. **51.** p. 448. 1894.

Zuerst beweise ich, dass das Vorhandensein einer dünnen Luft- oder Wasserschicht die Ursache der anomalen Phasenänderung nicht sein kann, indem ich zeige, dass diese auch dann eintritt, wenn jene Schicht nicht da ist.

Unter den zusammengesetzten Zimmtsäure-Aethern, welche ich in der letzten Mittheilung erwähnt habe, ist einer, der an Glas- und Silberflächen so fest anschliesst, wie ölige Schwefelsäure, nämlich der Zimmtsäure-Glycerinäther. Nehmen wir also diesen Körper zur Interferenzlamelle, so sind wir sicher, dass eine aus Luft oder Wasser bestehende Zwischenschicht nicht vorhanden ist. Die Brechungsindices der öligen Flüssigkeit, genau bis auf 3 Einheiten der letzten (fünften) Decimale, sind bei 18° C. für die unter λ stehenden Fraunhofer'schen Linien:

Tabelle 1.

λ	n
A	1,56489
B	1,56958
C	1,57207
D	1,57933
E	1,58946
F	1,59924
G	1,61992
H	1,64150

Wurde nun ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf ein mit keilförmiger Silberschicht belegtes Planglas gebracht und ein zweites Glas aufgesetzt, so konnte durch die spectrale Zerlegung des reflectirten Lichtes anomale Phasenänderung beobachtet werden. — Hieraus ergiebt sich, dass die in den früheren Versuchen beobachtete Einwirkung von Wasser und Luft eine directe, durch Bildung einer Zwischenschicht hervorgerufene, nicht sein kann; es ist nur noch die Möglichkeit vorhanden, dass unter der Einwirkung der Luft und wässerigen Salzlösungen eine oberflächliche Oxydation des Silbers eintritt. Diese Ansicht wird unterstützt durch die frühere Beobachtung, wonach unter der Einwirkung des Lichtes die anomale Phasenänderung in die normale zurückgeführt werden kann, welche dem reinen cohärenten Silber allein eigen ist. Beachten wir überdies den Umstand, dass das zur Herstellung des Silber-

keiles benutzte Schwefelcyankalium Silberoxyd auflöst, so scheint es nicht ungerechtfertigt, den Körper, welcher die anomale Phasenänderung hervorbringt, für Silberoxyd zu halten. Denn dass Silberoxyd durch Licht und organische Substanzen zu Metall reducirt wird, ist bekannt, ungewöhnlich dagegen die Annahme, dass metallisches Silber, in Gegenwart von Luft, durch Wasser und Salzlösungen sich oxydirt. Ein Hauptsatz in der Lehre von den Eigenschaften dieses Metalles lautet: Das Silber oxydirt sich bei einer nicht bis zum Sieden desselben gehenden Temperatur weder in trockener noch in feuchter Luft. Die Beweise für diesen Satz gelten aber nur für merkliche, tiefer gehende Einwirkung des Sauerstoffes; eine unmerklich dünne Schicht von Oxyd, welche das Metall vor weiterem Eindringen des Gases schützt, lässt sich annehmen, ohne dass jene Beweise hinfällig werden. Die Vermuthung erscheint besonders nicht ganz unzulässig im Hinblick auf das Verhalten des Kupfers, des dem Silber am nächsten stehenden Metalles, welches die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, in sehr hohem Maasse besitzt.

Zur Entscheidung der Sache wollen wir im Folgenden die Phasenänderungen des reflectirten Lichtes für dünne Schichten von Silberoxyd und auf anderen Wegen hergestelltem Silber nach einer Methode untersuchen, die insofern allgemeinerer Natur ist, als sie die Beobachtung und Messung der Phasenänderungen für metallische und nichtmetallische Körper gestattet, sobald man dieselben im Zustande der höchsten Zertheilung erhalten kann.

Diese Methode, welche einfach und in manchen Fällen sehr wirksam ist, besteht darin, dass das feine, aus einfachen Molecülen des zu untersuchenden Körpers bestehende Pulver mittels Reh- oder Gemsenleders auf die spiegelnde Fläche einer durchsichtigen Substanz aufgerieben wird. Ist die Adhäsion des Körpers an Glas zu schwach, so muss die Glasfläche zuvor mit Gelatine, Gummi oder einer anderen passenden Substanz überzogen werden. Die auf diese Weise erhaltenen dünnen Schichten, deren Dicken nach Bruchtheilen eines Milliontel Millimeters rechnen, haben den Charakter eines festen Körpers.

Silberoxyd.

Diese Sauerstoffverbindung, welche eigentlich ein Protoxyd ist und dem Kupferoxydul entspricht, kann auf zwei Wegen rein erhalten werden, entweder durch Fällung einer Nitratlösung mit reiner Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in warmer Luft, nicht über 30°; oder durch Kochen von frisch gefälltem Chlorsilber mit überschüssiger Alkalilösung der stärksten Concentration. In jedem Falle erhält man es als schwarzbraunes Pulver, wenn das Natron rein war; beide Arten können für unseren Zweck benutzt werden; doch ist die letztere vorzuziehen.

Da die Adhäsion des Silberoxydes an den meisten Glassorten gering ist, überzieht man eine Glasplatte — am besten vom Brechungsexponenten 1,53 bis 1,54 — mit einer möglichst dünnen Gelatineschicht; doch ist es nicht gut, sie so dünn zu nehmen, dass nach spectraler Zerlegung des reflectirten Lichtes die von der Gelatineschicht herrührenden Interferenzstreifen stören. Ein Theil der Platte wird mit englischem Deckglase oder auch starkem Papier mit geradliniger Begrenzung bedeckt und auf den andern mittels weichen Leders ein wenig Silberoxyd unter gelindem Drucke aufgerieben. Schon nach einigen Secunden ist eine Silberoxydschicht da, einzig und allein durch die Beobachtung der Phasenänderung des reflectirten Lichtes nachzuweisen; nach kurzer Zeit eine stärkere Schicht, die zwar im durchgegangenen Lichte noch nicht zu bemerken, einem lichtempfindlichen Auge aber durch etwas grösseren Glanz im reflectirten zu entdecken möglich ist. Die Schicht ist gleichmässig dick bis in die Nähe der Begrenzung, wo sie keilförmig zur Dicke Null absinkt.

Eine Auflösung von Styracin in Zimmtsäure-Aethyläther diente als Interferenzschicht. Das Styracin selbst ist fest, schmilzt bei 36°, bleibt aber mehrere Tage, zuweilen noch weit länger unterhalb des Schmelzpunktes flüssig, sodass man es wegen seiner hohen Brechung mit Vortheil in manchen Fällen als Flüssigkeit verwenden kann. Die Brechungsindices des Styracins und der gewöhnlich benutzten Mischung sind unter Tabelle 2 und 3 aufgeführt; die ersteren wurden bei 15°, die letzteren bei 20° bestimmt.

Tabelle 2.

λ	n
A	1,6067
B	1,6123
D	1,6247
E	1,6374
b_3	1,6400
F	1,6491
G	1,6748

Tabelle 3.

λ	n
A	1,5778
B	1,5831
D	1,5945
E	1,6057
F	1,6167
G	1,6378
H	1,6638

Mittels eines Tropfens dieser Flüssigkeit wurde eine Glasplatte oder ein stumpfwinklig-gleichschenkliges Prisma aufgesetzt und das Ganze in ein kleines Holzgestell gebracht, das durch drei an der Rückseite angebrachte Schrauben die Dicke und Gestalt der Styracinschicht zu reguliren gestattete.

Vor den verticalen Collimatorspalt des Spectrometers gesetzt, sodass die horizontale Grenzlinie der dünnen Silberoxydschicht durch die Mitte des Gesichtsfeldes ging, zeigte die Flüssigkeitsschicht zwei Streifensysteme, die um nahezu einen halben Streifenabstand gegenseitig verschoben waren; die Silberoxydstreifen hingen mit den Glasstreifen durch einen Bogen zusammen, den die Reflexion des Lichtes am Silberoxydkeil hervorbringt. Dieser Bogen, welcher sich von jedem Glasstreifen *nach Roth* zum nächsten Silberoxydstreifen hinüberzog — entsprechend der Fig. 2 auf Tafel VI des 51. Bandes — gibt die Verzögerungen der Phasen des von der Silberoxydschicht reflectirten Lichtes an, wenn die letzten von der Dicke Null (besser dem Durchmesser eines Molecüls) bis zur Maximaldicke (einige Milliontel Millimeter) zunimmt.

Diese Art der Phasenänderung, welche wir schon als anomale oder scheinbare bei manchen Silberschichten beobachtet haben, und welche dadurch charakterisirt ist, dass die Flüssigkeitsschicht an den Stellen, wo sie auftritt, dicker geworden zu sein scheint, zeigen alle Metalloxyde und alle durchsichtigen Substanzen, deren Brechung stärker als die der Flüssigkeit ist. Wir nennen sie im Folgenden, wie früher, Verzögerung und die entgegengesetzte Beschleunigung; die ganze optische Untersuchungsmethode aber die Phasenanalyse.

In Glas eingebranntes Silber.

Ueberzieht man die eine Hälfte einer Spiegelglasfläche — gleichgültig auf welche Weise — mit einer dünnen Silberschicht und erhitzt sie über einer kleinen Flamme mässig, etwa auf 200—300°, so scheint das Silber eingebrannt zu sein: man erhält eine sehr dünne festhaftende glänzende Schicht, die sich durch Reiben mit einem nassen oder trockenen Tuche auf keine Weise entfernen lässt. Die Phasenanalyse liefert für das reflectirte Licht nur Verzögerungen und zwar so beträchtliche, dass eine im durchgehenden Lichte ganz unsichtbare und im reflectirten nur schwach sichtbare Schicht Verzögerungen von nahezu einer halben Wellenlänge gibt. Vorausgesetzt ist aber hier, wie überall, dass das vordere Mittel stärker brechend als das Glas ist; untersucht man dieselbe Schicht, statt in der Styracinlösung, in Luft, Wasser oder überhaupt einem Mittel von geringerer optischer Dichte als Glas, so ist die Phasenänderung nur ganz unbedeutend. — Jod sowohl wie Salpetersäure lassen die Schicht unverändert, können sogar darauf verdampft werden, ohne sie anzugreifen; folglich kann sie kein Silber sein.

Da die Substanz wegen ihrer Haltbarkeit nützlich ist — man kann Schichten, welche so dünn sind, dass sie weder im durchgehenden, noch im reflectirten Lichte zu erkennen, sondern nur durch die Phasenanalyse zu entdecken sind, Jahre lang unverändert aufbewahren — wollen wir sie etwas genauer betrachten. Zunächst zeigte sich, dass verschiedene Spiegelgläser, in der beschriebenen Weise behandelt, sehr verschieden dicke Schichten lieferten, dass aber auch die dicksten eine gewisse Grösse nie überstiegen, wie dick man die ursprüngliche Silberschicht auch nehmen mochte. Dagegen war es unmöglich, auch nur eine Spur des Körpers bei geblasenen, nicht polirten, Gläsern zu erhalten. Als ich letztere jedoch mit Eisenoxyd polirte, bekam ich nach der Behandlung mit Silber sofort die dünne spiegelnde Schicht, und sie fiel um so stärker aus, je länger die Glasfläche polirt war. Hieraus ergiebt sich, dass der Körper eine feste Verbindung des Silbers mit der Politurschicht ist; wahrscheinlich bilden Silber und Eisenoxyd zusammen bei gewissen Temperaturen Silberoxyd und Eisen-

oxydul(oxyd); ob die Bestandtheile des Glases, welche die Politurschicht enthält, wesentlich für seine Bildung sind, mag unentschieden bleiben. So viel ich weiss, ist der Körper noch nicht beobachtet worden. Erhitzt man stärker bis zum schwachen Glühen, so verschwindet er und die Oberfläche der Gläser zeigt die bekannte Gelbfärbung durch Silber, wenn letzteres in genügender Menge vorhanden war.

Früher habe ich durch die Messung des Polarisationswinkels und der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes in der Nähe dieses Winkels die Politurschicht auf Spiegelglas nachgewiesen; jetzt bietet die Phasenanalyse ein Mittel, ohne irgend eine Messung auszuführen, jene Schicht zu entdecken, und durch Messung der Phasenänderung ihre Dicke zu bestimmen.

Silber.

Metallisches Silber in höchster Zertheilung erhält man ausser durch Reduction alkalischer Silberlösungen mittels organischer Substanzen durch Reduction des Chlorsilbers mit Zink. Das aus Silbernitrat durch verdünnte Salzsäure gefällte Chlorsilber wurde mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen und unter Wasser mit Stücken reinen, electrolytisch niedergeschlagenen Zinks geschüttelt, bis es in ein schwarzes feines Pulver von Silber übergeführt war. Jeder Ueberschuss von Säure, sowie Temperaturerhöhung beim Trocknen, ist zu vermeiden, sonst vereinigen sich die einzelnen Silbermolecüle zu gröberen Theilchen; das Silber wird dadurch grau, um so heller, je höher die Temperatur und je grösser der Säureüberschuss ist.

Das feinzertheilte schwarze Silber lässt sich mittels Leder direct auf eine reine Glasfläche aufreiben; es bildet sich bald ein Silberspiegel, indem durch den Druck die den Silbermolecülen anhaftenden Gastheilchen, welche sie trennen, entfernt werden und die mächtige Cohäsionskraft des Metalles in Wirksamkeit tritt. Den Spiegel machen wir keilförmig, wie oben beim Silberoxyd beschrieben. Die Phasenanalyse ergab die dem cohärenten Silber eigenthümliche Beschleunigung, gleichzeitig aber auch recht ausgeprägt die Verzögerungen, welche Körper mit grossem Brechungsindex liefern. Demnach

enthält das durch organische Substanzen oder durch Zink reducirte Silberpulver ebenso wie die in gewöhnlicher Weise hergestellten Silberspiegel einen Körper, der sich in optischer Beziehung wie Silberoxyd verhält.

Auch Gemenge von Silberoxyd und von Silber im höchsten Grade der Zertheilung zeigten, wenn sie in der eben beschriebenen Weise behandelt wurden, gleichzeitig Beschleunigungen und Verzögerungen des reflectirten Lichtes, nämlich das Bild der Fig. 3 (Bd. 51, Tafel VI). Die Phasenanalyse lässt hier durch den blossen Anblick einer Erscheinung sofort erkennen, dass man ein Gemenge zweier Körper vor sich hat.

Um zu prüfen, ob die auf verschiedenen Wegen hergestellten Silberschichten, welche an den dünnsten Stellen Phasenverzögerung zeigen, ihre Anomalie dem Silberoxyd verdanken, wurden dieselben in Natronlösung mit electrolytischem Wasserstoff beladen, welcher Silberoxyd schnell in metallisches Silber verwandelt, getrocknet und von neuem untersucht. Es ergab sich keine Veränderung der anomalen Phasenänderung. — Da bei diesem Versuche die Möglichkeit einer oberflächlichen Oxydation durch das Abwaschen und Trocknen unter dem Einflusse der Luft vorausgesetzt werden könnte, so wurden die Spiegel mit trockenem Wasserstoff bei 100° behandelt und gleichzeitig Silberoxyd zur Controlle beigefügt. Letzteres erwies sich nach dem Erkalten vollständig in Silber verwandelt; demgemäss konnten auch die Spiegel keine Spur von Oxyd mehr enthalten, und hätten normale Phasenänderung zeigen müssen, wenn das Oxyd die Ursache der anomalen gewesen wäre. Die sofort vorgenommene Phasenanalyse ergab aber nach wie vor anomale.

Ein drittes Prüfungsmittel ist Jod, das bei gewöhnlicher Temperatur das Metall schnell in Jodsilber überführt, das Oxyd dagegen, auch wenn es sich in der feinsten Zertheilung befindet, erst nach stundenlanger Einwirkung wenig angreift. Die dünnsten, anomale Phasenänderung zeigenden, fraglichen Schichten der Spiegel wurden aber augenblicklich in Jodsilber übergeführt. — Aus allen diesen Versuchen ist zu schliessen:

Der Körper, welcher die anomale Phasenänderung der Silberspiegel hervorbringt, ist cohäsionsloses Silber.

Was aber cohäsionsloses Silber ist, will ich in der folgenden Mittheilung klar legen.

Die optischen Eigenschaften der Körper im Cohäsions- und im freien Molecularzustande.

Wird ein Körper aus der Auflösung irgend einer seiner Verbindungen ausgeschieden, so tritt er im ersten Augenblicke seines Freiwerdens im Zustande der höchsten Zertheilung — in Molecülen — auf. Sind die Anziehungskräfte, welche die das Molecül umgebenden Flüssigkeitstheilchen auf dasselbe ausüben, schwächer als die gegenseitige Anziehungskraft der freien Molecüle, nämlich die Cohäsionskraft des Körpers, so vereinigen sich die Molecüle zu cohärenten Massen, die infolge der Schwere zu Boden fallen, wofern Krystallbildung nicht stattfindet, und bilden nach dem Trocknen ein mehr oder weniger grobes Pulver. Dass sie nicht stets, wie in einzelnen Fällen, eine einzige feste Masse darstellen, hat seinen Grund in der Gegenwart fremder Stoffe, welche der Vereinigung entgegenwirken.

Enthält das Auflösungsmittel Substanzen, welche Affinität zum ausgeschiedenen Körper haben, und dadurch seiner Cohäsion entgegenwirken, so setzt er sich im molecularen Zustande als feines Pulver ab. Freilich sind diese Producte niemals rein. Die molecularen Metallpulver enthalten zum mindesten Gase, häufig andere Stoffe, welche die Molecüle trennen; die nichtmetallischen Verbindungen meist Salz aus der Auflösung das sich nicht auswaschen lässt, obwohl es für sich im Wasser löslich ist.

Sind diejenigen Substanzen im Auflösungsmittel, welche Affinität zum ausgeschiedenen Körper haben, in geringerer Menge vorhanden, so ist das entstehende Product ein Gemenge von molecularer und cohärenter Substanz, das ausserdem noch Bestandtheile des Lösungsmittels und Gase, meist Wasserstoff, enthält, wie beispielsweise die von Carey Lea [1]) dargestellten und für „allotrope Modificationen" des Silbers angesehenen. Solche Modificationen sind sehr gut denkbar, aber ihr Vorhandensein ist nicht nachgewiesen, und es ist nicht statthaft,

1) Ich citire nach Oberbeck, Wied. Ann. **46.** p. 268; Carey Lea, Americ. Journ. (3) **37.** p. 476; **38.** p. 47, 237; Phil. Mag. (5) **31.** p. 238, 321, 497; **32.** p. 337. 1891.

die Erklärung einer Erscheinung auf ein Unbekanntes zu begründen, das möglicherweise gar nicht existirt. Denn weder die beobachteten Farbenerscheinungen noch der Umstand, dass die „Modificationen“ die Electricität mehr oder weniger schlecht leiten, nöthigt zur Annahme von allotropem Silber; erstere sind Interferenzfarben, die moleculares Silber auch sonst häufig zeigt; und in Bezug auf letzteren Punkt sei erwähnt, dass die Metalle im Molecularzustande Nichtleiter sind. Schon vor einem halben Jahrhundert hat Wöhler gezeigt, dass feinzertheiltes Eisen die Electricität nicht leitet.

Welche Vorstellungen wir uns immer von dem inneren Bau des Molecüls machen, aus was für Kräften und aus wie vielen Atomen wir es uns aufgebaut denken, stets muss den Grundgesetzen der Mechanik zufolge sein innerer Bau eine Aenderung erfahren, wenn es mit einem andern Molecül — gleichgültig, ob von derselben oder verschiedener Art — vereinigt wird.

Allen Erfahrungen zufolge hängen die optischen Eigenschaften vom inneren Bau des Molecüls ab. Die optischen Constanten eines Körpers im Molecularzustande müssen demgemäss nothwendig verschieden sein von denen des cohärenten Körpers. Ist die Cohäsion oder die chemische Verwandtschaftskraft schwach, so kann der Unterschied sich der Beobachtung entziehen; ist die Cohäsionskraft die gewaltige der Metalle, so ist von vorn herein klar, dass die optischen Constanten des cohärenten Körpers sehr verschieden sein müssen von denen des molecularen.

Ja noch mehr. Vergleichen wir einen festen Körper in seinen beiden Zuständen mit einer seiner Verbindungen. Hat in dieser die chemische Verwandtschaftskraft einen erheblich kleineren Werth als seine Cohäsionskraft, so muss sich der moleculare Körper in seinem optischen Verhalten weit mehr der chemischen Verbindung nähern als demselben Körper im Cohäsionszustande.

Beispiele als Beweis der Richtigkeit dieser Anschauung liefert die Erfahrung in Fülle.

Metalle.

In den Oxyden der edlen Metalle ist das moleculare Metall nur sehr lose mit dem Sauerstoff verbunden; bei Temperaturen, die noch unter der schwachen Rothgluth liegen, trennt es sich vollständig davon. Dagegen sind die höchsten Temperaturen, welche man überhaupt hervorzubringen vermag, nöthig, um die Cohäsion zu überwinden. Die optischen Eigenschaften entsprechen ganz diesem Verhalten. Die Oxyde von Silber, Gold, Platin sind den Metallen im Molecularzustande so ähnlich, dass man die einen von den anderen oft gar nicht unterscheiden kann und erst eine chemische Prüfung den Unterschied festzustellen vermag.

Die Metalle stehen sämmtlich in ihren chemischen, electrischen und optischen Eigenschaften einander sehr nahe, sowohl im Cohäsions- als im Molecularzustande. In letzterem kennen wir sie als dunkelfarbige oder ganz schwarze Pulver, welche schon durch geringen Druck — wie es in den Büchern heisst — Metallglanz annehmen. Das Wesentliche dieses Vorganges ist der Uebergang aus dem molecularen in den Cohäsionszustand. Dass dieser Uebergang nicht stets von selbst erfolgt, wie es wegen der lebhaften Anziehung der freien Molecüle der Fall sein müsste, hat seinen Grund darin, dass Partikel von fremden gasförmigen, flüssigen oder festen Substanzen die Metalltheilchen trennen und ihre freiwillige Vereinigung hindern. Am leichtesten findet in der Regel der Uebergang bei Silber, Gold und Platin statt, schwieriger zuweilen, doch nicht immer, bei den anderen Metallen, weil ihre Affinität zum Sauerstoff erheblich grösser ist. Wendet man aber Mittel an, welche der Oxydation entgegenwirken, z. B. Wasserstoff bei höherer Temperatur, Electrolyse oder organische Reductionsstoffe in Lösungen, so erfolgt wegen der mächtigen Cohäsionskraft mancher Metalle, wie Kupfer, Eisen etc., die Vereinigung der Molecüle zu cohärenten Partikeln sofort.

Ist die Temperatur niederiger und doch hoch genug, um vollständige Reduction des Oxyds zu bewirken, so erhält man zwar moleculares Metall, aber seine ganze Masse ist mit Wasserstoff durchtränkt. Indem derselbe allmählich abdunstet oder durch den Sauerstoff der Luft entfernt wird, geht das

Metall langsam in den Cohäsionszustand über; es bleibt ein gröberes Pulver oder ein poröser Schwamm von cohärentem Metall; doch sind auch diese Producte so mit Gasen beladen, dass Massen von einem halben Gramm auf Wasser schwimmen.

Bei den Silberspiegeln haben wir den Uebergang des molecularen in das cohärente Metall durch die charakteristische Aenderung der Phase in zahlreichen Fällen beobachtet. Das Bd. 51, p. 450—455 beschriebene merkwürdige Umspringen der Phase von der Verzögerung in die Beschleunigung erklärt sich auf die einfachste Weise: die Spiegel enthielten Spuren von molecularem Silber, das sich infolge von anhaftenden Verunreinigungen dem cohärenten Metall beigemengt und die anomale Phasenänderung verursacht hatte. Durch die Berührung mit Luft und Flüssigkeit und die Einwirkung des Lichtes vollzieht sich — indem die Verunreinigungen sich trennen — die Vereinigung der cohärenten Metallschicht mit den molecularen Silbertheilchen und so der Uebergang in die normale Phasenänderung.

Die angeführten Thatsachen lassen die Schwierigkeiten erkennen, die Metalle im Molecularzustande zu erhalten; doch sind dieselben nicht unüberwindlich; zweckmässige Versuche werden in jedem einzelnen Falle entscheiden. Freilich dürfte es unter allen Umständen weit leichter sein, reines cohärentes Metall herzustellen als moleculares ohne beträchtliche Beimischung fremder Substanzen, zu denen vor allem das cohärente gehört.

Soweit unsere gegenwärtigen Erfahrungen reichen, haben die niederigsten Oxydationsstufen, die Suboxyde und Protoxyde die meiste Aehnlichkeit mit den Metallen im molecularen Zustande, besonders dann, wenn der Sauerstoff sehr lose gebunden ist. Die Phasenanalyse giebt für beide Gruppen von Körpern die gleichen beträchtlichen Verzögerungen für das von den dünnsten Schichten reflectirte Licht, und infolge davon grosse Brechungsexponenten. Silber, Kupfer, Gold im cohärenten Zustande haben kleine Brechungs- und grosse Absorptionscoefficienten, und für die anderen Metalle gelten ähnliche Verhältnisse. Wir können daher mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit den Satz aussprechen:

Die Metalle im molecularen Zustande haben wesentlich andere optische Constanten als im Zustande der Cohäsion.

Die Untersuchungen derjenigen Körper, welche den mittleren Theil des sichtbaren Spectrums kräftig absorbiren, haben gelehrt, dass stets die grössten Brechungsexponenten auf der dem Roth zugekehrten Seite des Absorptionsgebietes, die kleinsten auf der dem Violett zugekehrten liegen. Dieser Satz hat sich ohne Ausnahme als allgemein gültig bewährt. — Aus den grossen Brechungsexponenten der cohäsionslosen Metalle können wir daher schliessen, dass ihr Absorptionsgebiet nach dem Violetten hin gravitirt; von den cohärenten Metallen wissen wir theils durch Messungen der Absorption, theils schliessen wir es mit Sicherheit aus dem Verlaufe und der Grösse ihrer Brechungsindices, dass das Absorptionscentrum desselben Gebietes im Unterrothen liegt. Geht ein Metall also aus dem Molecularzustande in den Cohäsionszustand über, so verschiebt sich das Centrum seines Absorptionsgebietes vom Violett zum Roth; oder:

Die Cohäsionskraft eines Metalles bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsgebietes nach der Seite der grösseren Schwingungsdauer.

Bisher haben die cohärenten Metalle das alleinige Arbeitsfeld der Metalloptik gebildet; nun eröffnet sich ein neues weites Gebiet der Forschung, die Optik der Metalle im festen Molecularzustande.

Bestimmung der Constanten der Metalle im Molecularzustande.

Die Bestimmung der Brechung und Absorption eines Metalls im Molecularzustande kann, wenn keine bessere Methode vorhanden ist, durch Messung der Phasenänderungen bewirkt werden. Vor kurzem hat Hr. P. Drude [1]) eine solche Bestimmung ausgeführt, freilich ohne zu ahnen, dass er die Constanten des molecularen Silbers ausgerechnet hat. Er ist der Ansicht, dass — „weil die optische Natur des Glases stetig und ohne Sprung in die des Silbers übergehen müsse“ — das Metall eine Oberflächenschicht habe und rechnet aus den gemessenen Phasenverzögerungen für dieselbe einen Brechungsindex $n = 4$ und einen Extinctionsindex $g = 2{,}8$ aus, während er dem massiven Silber die Constanten $n = 0{,}18$ und $g = 3{,}67$

1) P. Drude, Wied. Ann. **50.** 595 u. 51. 75. 1894.

beilegt. Sein Beobachtungsverfahren ist meine Methode der Newton'schen Interferenzen mit der Abänderung, dass er statt spectraler Zerlegung des reflectirten Lichtes Natriumlicht anwendet. Diese Abänderung ist nicht zweckmässig, weil sie die Bestimmung der Phase an sehr kleinen Flächentheilen unmöglich macht, die Verschiedenartigkeit des Metalls an verschiedenen Stellen nicht erkennen lässt, die Veränderlichkeit der Oberflächenschicht und den stellenweisen Wechsel der Phasenänderung verdeckt, und so die Möglichkeit raubt, die wahre Ursache der Erscheinung aufzufinden.

In einzelnen Fällen freilich ist Natriumlicht bequem; für Untersuchung der Planparallelität dünner Lamellen von geblasenem Glase habe ich es schon vor 20 Jahren angewendet.[1])

Drude hat der Rechnung die Annahme zu Grunde gelegt, dass nur die Oberfläche seiner Silberschicht von reinem cohärenten Silber verschieden ist. Dies ist nicht der Fall. Bei Anwendung ammoniakalischer Lösungen von weinsaurem Silber in irgend einer Form (*eine* solche ist die Böttger'sche Vorschrift) zur Herstellung des Spiegels enthält derselbe immer auch im Innern moleculares Silber, kann also nicht die Constanten des cohärenten Metalls haben. Auch reisst das feinvertheilte Silber oft aus der Lösung feste Theilchen fremder Substanzen mit sich nieder, so dass der dünnste Theil der keilförmigen Schicht, auf dessen Reinheit es bei der Bestimmung der Constanten besonders ankommt, in seiner Zusammensetzung zweifelhaft ist.

Wie in der vorigen Mittheilung gezeigt, ist die Herstellung beliebig grosser Mengen eines Metalls im festen Molecularzustande leicht ausführbar, wenn man auf völlige Reinheit verzichtet. Kann man es in dünnen Schichten erhalten, so lässt sich die von mir früher angegebene, für absorbirende Substanzen jeder Art brauchbare Methode vortheilhaft verwenden, weil sie durch einfache Messungen Brechungs- und Absorptionsconstanten gleichzeitig zu ermitteln gestattet. Da die Metalle im molecularen Zustande grosse Brechungs- und kleinere Extinctionsindices haben, so wird in den meisten Fällen

1) W. Wernicke, Monatsber. der Berl. Akad. 1875. p. 681.

das Sinusgesetz [1]) genügen und dann gibt die Methode genauere Resultate als für cohärentes Silber, für das ihre Anwendung am wenigsten geeignet ist.

Diese Methode erfordert zur Bestimmung der Constanten nur *durchgehendes* Licht, nicht reflectirtes; dieser Umstand kann von Bedeutung sein. Von vornherein nämlich erscheint es zweifelhaft, ob ein cohäsionsloser Körper überhaupt Licht reflectiren und demgemäss Newton'sche Farben zeigen kann; bisher sind solche nur beobachtet worden, wenn das moleculare Metall mit cohärentem oder anderen Substanzen stark verunreinigt war. Erst die Versuche können darüber entscheiden; jedenfalls ist die Möglichkeit vorhanden, dass an Stelle der Cohäsionskräfte schwache Adhäsionskräfte treten, welche den Zusammenhang der getrennten Metalltheilchen vermitteln, ohne ihren inneren Bau so zu verändern, dass die optischen Eigenschaften merklich andere werden. Auch ist es denkbar, dass die getrennten Molecüle in etwas grösseren Entfernungen als im cohärenten Körper, einen Gleichgewichtszustand haben, der einem homogenen Körper entspricht. Das specifische Gewicht desselben würde dann etwas geringer sein.

Kann man also durch ein passendes Verfahren feste Schichten molecularen Metalles herstellen, so lässt sich Brechung und Dispersion durch die Methoden der Newton'schen Interferenzen ermitteln. Schwierig allein wird die Herstellung der Schichten sein, weil durch die mannichfachsten Anlässe das moleculare Metall theilweise in cohärentes übergeht. Aufreiben auf Glas oder andere durchsichtige Substanzen führt nicht zum Ziel, da in der vorigen Mittheilung gezeigt ist, dass hierdurch nur ein Gemenge von molecularem und cohärentem Metall erhalten wird. Derselbe Uebelstand tritt beim Erhitzen einer durch Wärme leicht reducirbaren Verbindung ein, z. B. der Oxyde der edlen Metalle. Das beste Mittel bleibt, aus

1) Die Bemerkung am Schlusse der Abhandlung (Berl. Ber. 1874 p. 736 u. Pogg. Ann. **155.** p. 87), dass aus den beobachteten Zahlen Brechungsindices des Silbers von 3,02—4,76 folgen, ist unrichtig, weil sie die allgemeine Gültigkeit des Sinusgesetzes voraussetzt, das Sinusgesetz aber für cohärentes Silber keine Gültigkeit hat, vielmehr ein allgemeineres, von mir später abgeleitetes, das Brechungsindices, erheblich kleiner als 1, liefert. Die Angabe, ich hätte Zahlen 3,02—4,76 gefunden, ist falsch und überall, wo sie sich findet, zu streichen.

einer geeigneten Sauerstoffverbindung den Sauerstoff durch Wasserstoff zu entfernen. Gewöhnlicher Wasserstoff, welcher nur in höherer Temperatur reducirt, wird meist zu vermeiden sein.

Mit dem Zinkpol einer galvanischen Kette in leitende Verbindung gebracht, gehen in leitenden Flüssigkeiten die Sauerstoffverbindungen vieler Metalle in moleculares Metall über. Eine glasklare Kupferoxydulschicht z. B., deren Herstellung ich früher beschrieben habe, liefert in Natronlösung bei schwachem Strome eine Schicht, die mit den auf electrolytischem Wege direct erhaltenen cohärenten Kupferschichten keine Aehnlichkeit hat. — Ob im gegebenen Falle solche Schichten zur Bestimmung der optischen Constanten verwendbar sind, hängt auch hier in erster Linie davon ab, dass sie kein cohärentes Metall enthalten.

In Gestalt von Molecularpulvern sind die Metalle meist cohäsionslos zu erhalten. Ganz besonders leicht werden diese feinen Pulver von chemischen Agentien angegriffen; sie üben aber auch schon, weil die Wirkungscentren des Molecüls frei sind, auf solche Flüssigkeiten Anziehung aus, welche sich zum cohärenten Metall neutral verhalten. Gelingt es daher, passende Flüssigkeiten zu finden, in denen sich eine nicht zu kleine Menge des molecularen Metalls, selbst nur für die Zeitdauer des Versuchs, schwebend erhält, so kann man durch prismatische Ablenkung mit Genauigkeit die Brechungsindices der Flüssigkeit sowohl für sich als mit den suspendirten Theilchen bestimmen und daraus die Brechungsindices des molecularen Metalls berechnen. Zu beachten aber ist hier, dass diese Methode nur dann Brechungs- und Absorptionsconstanten richtig liefern können, wenn die Mischung den Charakter eines homogenen Körpers hat, so dass durch Zerstreuung des Lichtes an den schwebenden Theilchen nicht eine neue Absorption entsteht.

Weitere Ausführungen unterlasse ich jetzt, da eine Methode an und für sich ganz gut, für die Anwendung auf einen bestimmten Körper aber doch ungeeignet sein kann; die Hauptaufgabe der Experimentirkunst bleibt immer die Auffindung der passenden Körper, an denen sich die allgemeinen Gesetzmässigkeiten erkennen lassen dadurch, dass diese am wenigsten

durch die von allen Seiten eindringenden störenden Einflüsse getrübt werden.

Farbstoffe.

Wenn wirklich die Cohäsion die beträchtlichen Unterschiede in den optischen Constanten hervorbringt, so müssen diese Unterschiede auch bemerkbar sein an Substanzen, für welche ein kräftiges Absorptionsgebiet ganz in das sichtbare Spectrum fällt. Die Farbstoffe, namentlich die Anilinfarben haben diese Eigenschaft und stehen in ihrer lichtabsorbirenden Kraft den Metallen am nächsten. Sie bieten für die Untersuchung noch den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass sie leicht in beiden Zuständen zu erhalten sind; im Cohäsionszustande in festen amorphen Schichten, im molecularen angenähert durch die Auflösung in Flüssigkeiten.

Die Adhäsion der Anilinfarbstoffe zu den Auflösungsmitteln, selbst zum wirksamsten, dem Alkohol, ist schwächer als ihre Cohäsion, und unter Umständen selbst schwächer als ihre Adhäsion zum Glase; daher kommt es, das selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen im Laufe der Zeit der Farbstoff an den Wänden des Gefässes sich absetzt, auch wenn die Lösung so verdünnt war, dass das Auflösungsmittel in den ersten Tagen eine weit grössere Menge trägt. Ob der Farbstoff überhaupt aufgelöst oder suspendirt ist, kann anfangs nicht leicht unterschieden werden; aus der Thatsache, dass er auch unter Luft- und Lichtabschluss im Laufe der Zeit sich vom Lösungsmittel trennt, möchte man schliessen, dass er im Mittel suspendirt ist. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme, dass infolge der Massenwirkung des Lösungsmittels anfangs Auflösung, später durch Vereinigung der in der Flüssigkeit sich bewegenden Molecüle zu grösseren cohärenten Partikeln Suspension stattfindet. Dass diese nicht niedersinken, beruht in der Adhäsion des Alkohols zum Farbstoff. Nur wenn die Adhäsion einer Flüssigkeit zum suspendirten Körper der Schwere nicht mehr das Gleichgewicht hält, sinkt er nieder, und zwar lehrt die Erfahrung, dass es gleichgültig ist, welche Grösse die Theilchen haben; die Molecularpulver fallen ebenso schnell auf den Boden des Gefässes wie die cohärenten Körpertheilchen, wenn ihre specifischen Gewichte grösser als die der Flüssigkeit sind.

Lässt man die Lösung eines Anilinfarbstoffes eintrocknen, so enthält die trockene Schicht neben der metallglänzenden Substanz auf der Oberfläche und im Innern ein höchst feines Pulver, das keine Spur von Oberflächenfarbe zeigt. Dasselbe erscheint in geringerer Menge, wenn man die erwärmten Lösungen auf erwärmte Glasplatten giesst, so dass das Lösungsmittel schnell verdunstet; durch Anwendung passender Temperaturen und geeigneter Bewegung der Glasplatte kann es auf ein unmerkliches Minimum reducirt werden. Dies amorphe Pulver — von den bei langsamer Verdunstung sich bildenden kleinen Krystallen sehr verschieden — verhält sich gegen Lösungsmittel und Agentien wie der metallglänzende amorphe oder krystallisirte Körper; er ist der Farbstoff im Molecularzustande. Seine Bildung wird durch Verunreinigungen des Farbstoffes, des Lösungsmittels oder der Glasflächen befördert. Durch Druck nimmt das dunkle Pulver den dem cohärenten Körper eigenen Metallglanz an, indem es theilweise in den Cohäsionszustand übergeht. — Bei der Bestimmung der überaus interessanten Phasenänderungen des von den dünnsten Schichten reflectirten Lichtes hat man demnach dieselben Vorsichtsmassregeln zu beobachten wie bei den Metallen, damit man nicht die Constanten des Körpers in beiden Zuständen verwechselt oder vermischt erhält.

Dass die Absorptionscoefficienten des cohärenten Fuchsins wesentlich verschieden sind von den entsprechenden des in Alkohol gelösten, habe ich schon vor längerer Zeit [1]) bewiesen. Für grünes Licht zwischen *F* und *b* erreicht die Absorption ein Maximum im gelösten Farbstoff; im cohärenten ist dasselbe merklich ins Gelb gerückt. *Die Verschiebung des Absorptionscentrums ist also ganz analog der an den Metallen beobachteten.* Ausserdem liess sich an den Farbstoffen feststellen, dass die Grenzen des Absorptionsgebietes des cohärenten Körpers auf beiden Seiten schärfer sind als beim gelösten. Diese Eigenschaft ist an den Metallen schwer nachzuweisen, weil jene Grenzen weit ausserhalb des sichtbaren Spectrums fallen.

Noch zwei andere Wirkungen der Cohäsion lassen sich an Farbstoffen von intensivem Absorptionsvermögen beobachten.

1) W. Wernicke, Monatsber. d. Berl. Akad. 1874. p. 743.

Der grösste Werth sämmtlicher Absorptionscoefficienten ergiebt sich für den gelösten Körper grösser als der grösste Werth der Absorptionscoefficienten des cohärenten. — Die Verschiedenheiten der letzteren unter sich sind innerhalb des ganzen Absorptionsgebietes — mit Ausnahme der Grenzen desselben, wo der Uebergang zu den schwachen Absorptionscoefficienten ausserhalb des Absorptionsgebietes schneller erfolgt — erheblich geringer als die entsprechenden für den gelösten Körper.

Diese Thatsachen weisen zugleich darauf hin, dass die Lichtabsorption im Innern des Molecüls ihren Sitz hat und nicht auf die Cohäsion zurückgeführt werden kann, welche selber ein Ausfluss der inneren Kräfte ist. Sie hat nur die Eigenschaft, die Absorption des Molecüls zu verändern, und zwar in gleicher Weise für die Farbstoffe wie für die Metalle. Wenn auch bei den letzteren die Wirkung, entsprechend dem grösseren Werthe der Kraft, weit bedeutender ist, so lassen die Beobachtungen auch für die letzteren den Satz erkennen:

Die Cohäsionskraft bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsgebietes nach der Seite der grösseren Schwingungsdauern, und wirkt ausgleichend auf die Verschiedenheiten der Absorptionsconstanten innerhalb des Absorptionsgebietes, indem sie die grössten Werthe derselben verkleinert, die kleineren vergrössert.

Schon in den Lösungen der Farbstoffe ändern sich die Absorptionscoefficienten, wenn man von mässigen zu stärkeren Concentrationen übergeht, in demselben Sinne. Die Abweichungen von den Constanten des molecularen Farbstoffs machen sich schon bemerkbar, bevor die Flüssigkeit anfängt, Oberflächenfarbe zu zeigen. Dies eigenthümliche Verhalten habe ich nicht nur am Fuchsin, sondern an allen untersuchten Anilinfarbstoffen durch Messungen festgestellt; es beweist, dass schon in den concentrirten Lösungen (die Differenz der Dicken der beiden aneinander stossenden Flüssigkeitsschichten betrug $^1/_4$ mm) die Wirkung der Cohäsionskraft des Farbstoffes sich geltend macht, und gestattet die Annahme, dass eine theilweise Vereinigung von Molecülen zu grösseren Partikeln eintritt.

Durchsichtige Körper.

Auch für die Körper, welche im sichtbaren Spectrum nur geringes Absorptionsvermögen haben, muss die Cohäsion dieselben bedeutsamen Einflüsse auf die optischen Constanten ausüben; aber die Hauptwirkungen spielen sich hier in entfernteren, dem Auge nicht sichtbaren Bezirken ab, welche gegenwärtig noch nicht der sicheren Beobachtung zugänglich sind. Wir können jedoch schon jetzt aus den an den Metallen und Farbstoffen gewonnenen Resultaten einige Schlüsse über den Einfluss der Cohäsion auf die Brechung des Lichts in den farblos durchsichtigen Körpern ziehen. Soweit unsere Kenntnisse reichen, haben dieselben ohne Ausnahme ein Hauptabsorptionsgebiet im Ultraviolett. Dasselbe liegt für den cohärenten Körper dem sichtbaren Spectrum näher als für den molecularen, um so mehr, je stärker die Cohäsion ist. — Brechung und Dispersion hängen hauptsächlich von der Lage des Absorptionsgebietes ab. Liegt dasselbe im Violett, so sind beide im sichtbaren Spectrum gross, liegt es im Roth, so sind beide klein.

Um diese Verhältnisse an einem Beispiel anschaulich zu machen, betrachten wir die optischen Eigenschaften des molecularen und des cohärenten Silbers. Das erstere hat sein Hauptabsorptionsgebiet im Violet und Ultraviolett, und grosse Brechungsindices, das letztere im Roth und Ultraroth, und kleine Brechung und Dispersion. Durchschreiten wir das Spectrum vom Violet bis zum äussersten Ultraroth, so nehmen die grossen Brechungsexponenten des molecularen Körpers beständig ab, die des cohärenten schnell zu bis zu einer Stelle jenseits des Absorptionsmaximums des cohärenten Körpers, für welche sie einen grössten Werth haben. In der Umgebung dieser Stelle werden die Brechungsindices des cohärenten Körpers grösser sein als die entsprechenden des molecularen. Schreitet man weiter nach der Seite der grösseren Schwingungsdauern fort, so nehmen die ersteren schneller ab als die letzteren, die Unterschiede beider werden geringer und schliesslich ein Minimum der Null.

Diese Vorgänge, welche bei den Metallen in den entfernteren Regionen des Ultraroth stattfinden, müssen bei den

farblos durchsichtigen Körpern im sichtbaren Spectrum auftreten. Die vorigen Betrachtungen machen von vornherein wahrscheinlich, dass farblos durchsichtige Körper im Cohäsionszustande wenig grössere Brechungsexponenten zeigen werden, als im (festen) Molecularzustande. Die Unterschiede zwischen den Constanten der Körper in beiden Zuständen dürfen um so grösser erwartet werden, je näher das im Ultravioletten liegende Absorptionsgebiet dem sichtbaren Spectrum rückt. Substanzen mit starker Dispersion verdienen daher den Vorzug, wenn man den Einfluss der Cohäsion auf das optische Verhalten durchsichtiger Körper nachweisen will.

Berlin, im März 1894.

10. *Ueber eine anscheinend nothwendige Erweiterung der Theorie der Elasticität; von W. Voigt.*

Die Grundformeln der Elasticität sind bekanntlich unter der Voraussetzung unendlich kleiner Deformationen abgeleitet, und es bleibt in jedem einzelnen Falle ihrer Anwendung die Beobachtung darüber zu befragen, bis zu welchem endlichen Betrag man ihre Grösse steigern darf, ohne mit den Resultaten jener Annahme in merklichen Widerspruch zu gerathen. Dementsprechend habe ich bei verschiedenen meiner Bestimmungen der Elasticitätsconstanten von Krystallen geprüft, ob innerhalb der benutzten Grenzen die Proportionalität zwischen den ausgeübten Kräften und den hervorgerufenen Deformationen, welche die alte Theorie fordert, auch wirklich stattfindet. Bei Steinsalz sind diese Untersuchungen bis zu der Festigkeitsgrenze ausgedehnt worden und haben ein positives Resultat ergeben; bei anderen innerhalb geringerer Grenzen aber mit demselben Erfolg. Auch bei der Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Metallen durch Schwingungsbeobachtungen sind die Amplituden variirt worden, ohne dass sich die Resultate dadurch änderten. Nachdem aber durch neuere Beobachtungen[1]) gezeigt ist, dass man unter Umständen, wo man früher die Gültigkeit der alten Formeln für selbstverständlich hielt, bereits erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen den ausgeübten Kräften und den hervorgerufenen Deformationen findet, scheint es angemessen, die Erweiterungen zu untersuchen, welche die ältere Theorie erfahren muss, um mit jenen Resultaten in Einklang zu kommen. Ich will mich im Folgendenden stets auf das niedrigste der hinzuzufügenden Correctionsglieder beschränken, werde aber darauf hinweisen, in welcher einfachen Weise man die Genauigkeit noch weiter treiben kann.

1) O. Thompson, Wied. Ann. **44.** p. 555. 1891.

Die Grundlagen der älteren Theorie sind die beiden Annahmen, dass die elastischen Drucke an einer Stelle x, y, z nur von dem Zustande in unmittelbarer Umgebung des Punktes und zweitens, dass sie von den dort stattfindenden Verrückungen u, v, w resp. ihren Differentialquotienten *linear* abhängen. Mit diesen Annahmen sind die allgemein für nichtstarre Körper geltenden Relationen über die Druckcomponenten $X_x \ldots Y_y$ verbunden.

Bezüglich der ersten Annahme wird man sich schwer zu einer Erweiterung entschliessen; denn wenn die elastischen Kräfte auf Molecularwirkungen mit unmerklicher Wirkungssphäre beruhen, bietet sich die Vorstellung von selbst, dass nur die unendlich benachbarten Theile auf die Grösse der Drucke $X_x \ldots Y_y$ einen Einfluss haben. Ein Verlassen dieser Annahme würde zur Folge haben, dass diese Kräfte nicht nur von den sogenannten Deformationsgrössen

$$(1) \qquad \begin{cases} x_x = \dfrac{\partial u}{\partial x}, \quad y_y = \dfrac{\partial v}{\partial y}, \quad z_z = \dfrac{\partial w}{\partial z}, \\ y_z = \dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial w}{\partial y}, \quad z_x = \dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z}, \quad x_y = \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x} \end{cases}$$

abhängen, sondern auch von deren Aenderungen mit dem Ort, und eine solche Erweiterung würde erst dann geboten erscheinen, wenn durch die Beobachtung constatirt wäre, dass zwar homogen deformirte Körper der älteren Theorie folgen, nicht aber inhomogen deformirte. Für eine solche Ansicht liegen aber meines Wissens zwingende Beobachtungen noch nicht vor, und es erscheint daher rationell, die erste Annahme beizubehalten, d. h., die Drucke als Functionen der Deformationsgrössen allein anzusetzen, um so mehr, als eine Erweiterung nach der bezeichneten Richtung die Resultate der Theorie bezüglich der Proportionalität zwischen Drucken und Deformationen nicht ändern würde.

Dann bleiben auch die Formeln bestehen, welche die Druckcomponenten mit dem elastischen Potential F verbinden, nämlich

$$(2) \qquad X_x = -\frac{\partial F}{\partial x_x}, \ldots, \quad Y_y = -\frac{\partial F}{\partial x_y}.$$

Die Erweiterung der Theorie kann sonach nur darin bestehen, dass man das Potential nicht als Function zweiten,

sondern zweiten und höheren Grades von den Deformationsgrössen ansetzt.

Bezeichnet man abgekürzt

$$(3)\quad x_x+y_y+z_z=\delta,\quad x_x^2+y_y^2+z_z^2+\frac{1}{2}(y_z^2+z_x^2+x_y^2)=\vartheta,$$

und versteht unter c_1 und c_2 Constanten, so ist der Werth des elastischen Potentiales F für einen isotropen Körper nach der älteren Theorie gegeben durch

$$(4)\qquad 2F=c_1\delta^2+c_2\vartheta,$$

was darin begründet ist, dass δ und ϑ bei Coordinatentransformationen ihre Gestalt nicht ändern.

Die analoge Eigenschaft müssen nun auch die zur Correction noch hinzugefügten Glieder besitzen. Man kann dieselben ohne alle Rechnung mit Hülfe eines von Hrn. L. Stickelberger[1]) angegebenen Satzes bilden, wonach jede ganze rationale Function der sechs Deformationsgrössen, welche vom Coordinatensystem unabhängig ist, diese Grössen nur in den drei Combinationen

$$(5)\quad \begin{cases} \delta = x_x + y_y + z_z, \\ \eta = y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y - \frac{1}{4}(y_z^2 + z_x^2 + x_y^2), \\ \zeta = x_x y_y z_z + \frac{1}{4} y_z z_x x_y - \frac{1}{4}(x_x y_z^2 + y_y z_x^2 + z_z x_y^2) \end{cases}$$

enthalten kann. Da nun

$$\delta^2 - 2\eta = \vartheta$$

ist, so kann man statt der Aggregate δ, η, ζ auch δ, ϑ, ζ benutzen.

Beschränkt man sich auf die Zusatzglieder dritten Grades und versteht unter c_1', c_2', c_3' Constanten, so wird sich das Potential F schreiben lassen

$$(6)\qquad 2F=c_1\delta^2+c_2\vartheta+\frac{2}{3}c_1'\delta^3+c_2'\vartheta\delta+2c_3'\zeta.$$

Aus diesem Werthe folgen die Druckcomponenten

$$(7)\quad \begin{cases} -X_x = c_1\delta + c_2 x_x + c_1'\delta^2 + c_2'\left(x_x\delta + \frac{1}{2}\vartheta\right) + c_3'\left(y_y z_z - \frac{1}{4} y_z^2\right), \\ \text{— — — — — — — — — — — —} \\ -Y_z = \frac{1}{2}\left(c_2 y_z + c_2' y_z \delta + c_3'\left(\frac{1}{2} z_z x_y - x_x y_z\right)\right). \\ \text{— — — — — — — — —} \end{cases}$$

1) Vgl. W. Voigt, Gött. Nachr. 1894. Nr. 1. p. 33.

Mit ihnen sind die allgemeinen Gleichungen für nichtstarre Körper zu verbinden, die für jede Stelle im Innern lauten

$$(8) \qquad \varepsilon\left(X - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right) = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z},$$

und für Oberflächenpunkte

$$(9) \qquad \bar{X} + \bar{X}_x \cos(n,x) + \bar{X}_y \cos(n,y) + \bar{X}_z \cos(n,z) = 0,$$

— — — — — — — — — —

Hierin bezeichnen X, Y, Z die Componenten äusserer, auf innere Punkte wirkender (sogenannter *körperlicher*) Kräfte, $\bar{X}$, $\bar{Y}$, $\bar{Z}$ die Componenten von Oberflächendrucken; erstere sind auf die Volumen-, letztere auf die Flächeneinheit bezogen; ε ist die Dichte.

Da die in die c_h' multiplicirten Glieder in (7) als Correctionen zu betrachten sind, wird man die Gleichungen am besten durch Annäherung behandeln. Man zerlegt hierzu die Verrückungen u, v, w gemäss den Formeln

$$u = u^0 + u', \qquad v = v^0 + v', \qquad w = w^0 + w',$$

in denen die u^0, v^0, w^0 die Lösungen des gestellten Problems in erster Annäherung, d. h. bei Vernachlässigung der Zusatzglieder bezeichnen, u', v', w' die durch sie bedingten Correctionen sind.

Entsprechend wird dann auch für Deformationsgrössen und Druckcomponenten geschrieben werden können

$$(11) \quad \begin{cases} x_x = x_x^0 + x_x', \ \ldots\ldots \quad x_y = x_y^0 + x_y', \\ X_x = X_x^0 + X_x' + A_x, \ \ldots \quad Y_y = Y_y^0 + Y_y' + A_y, \end{cases}$$

worin $x_x^0 \ldots x_y^0$, $X_x^0 \ldots Y_y^0$ aus den u^0, v^0, w^0 in gewohnter Weise gebildet sind und für die $X_x' \ldots Y_y'$ und $A_x \ldots A_y$ nach (7) bei Beschränkung auf die Glieder niedrigster Ordnung gilt:

$$(12) \quad \begin{cases} -X_x' = c_1\,\delta' + c_2\,x_x', \quad -A_x = c_1'\,\delta^{02} + c_2'\left(x_x^0 + \frac{1}{2}\vartheta^0\right) \\ \qquad\qquad + c_3'\left(y_y^0 z_z^0 - \frac{1}{4} y_z^{02}\right), \\ \quad — — — — — — — — — — — \\ -Y_z' = \frac{1}{2} c_2\,y_z', \quad -B_z = \frac{1}{2}\left(c_2'\,y_z^0\,\delta^0 + c_3'\left(\frac{1}{2} z_x^0 x_y^0 - x_x^0 y_z^0\right)\right), \\ \quad — — — — — — — — — — — \end{cases}$$

Es sind also $X_x' \ldots Y_y'$ Druckcomponenten der gewöhnlichen Elasticitätstheorie, gebildet von den Zusatzverrückungen u', v', w'; $A_x \ldots A_y$ mit ihnen verbundene, nur von den u^0, v^0, w^0 und den Ergänzungsconstanten c_1', c_2', c_3' abhängige Functionen. Die u', v', w' bestimmen sich indessen nicht aus den Formeln (8) und (9) mit den direct gegebenen Kräften, sondern befolgen die Gleichungen

$$(13) \qquad -\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}\right) = \frac{\partial X_x'}{\partial x} + \frac{\partial X_y'}{\partial y} + \frac{\partial X_z'}{\partial z}$$

und

$$(14) \qquad \begin{cases} \left(\bar{A}_x \cos(n,x) + \bar{A}_y \cos(n,y) + \bar{A}_z \cos(n,z)\right) \\ + \left(\bar{X}_x \cos(n,x) + \bar{X}_y \cos(n,y) + \bar{X}_z (\cos(n,z)\right) = 0, \end{cases}$$

in denen also

$$(15) \qquad \begin{cases} -\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}\right) = \varepsilon A, \end{cases}$$

$$(16) \qquad \bar{A}_x \cos(n,x) + \bar{A}_y \cos(n,y) + \bar{A}_z (\cos n, z) = \bar{A}$$

als die auf innere und auf Oberflächenpunkte wirkenden Kräfte gedeutet werden können. —

Die vorstehenden Formeln wenden wir zunächst auf den Fall der homogenen Deformation an und setzen hierzu

$$(17) \qquad \begin{cases} u^0 = a x, \quad v^0 = b y, \quad w^0 = c z, \\ \text{also} \\ x_x^0 = a, \; y_y^0 = b, \; z_z^0 = c, \; \delta^0 = a+b+c, \; y_z^0 = z_x^0 = x_y^0 = 0. \end{cases}$$

Diese homogene Deformation setzt *constante* Werthe der Drucke X_x^0, Y_y^0, Z_z^0 und verschwindende Y_z^0, Z_x^0, X_y^0 voraus, und zwar bestimmt sich

$$(18) \qquad \begin{cases} a = \frac{X_x^0}{c_2} - \frac{(X_x^0 + Y_y^0 + Z_z^0) c_1}{(3 c_1 + c_2) c_2}, \\ b = \frac{Y_y^0}{c_2} - \frac{(X_x^0 + Y_y^0 + Z_z^0) c_1}{(3 c_1 + c_2) c_2}, \\ c = \frac{Z_z^0}{c_2} - \frac{(X_x^0 + Y_y^0 + Z_z^0) c_1}{(3 c_1 + c_2) c_2}. \end{cases}$$

Zugleich wird nun nach (12)

$$(19)\quad \left\{\begin{array}{l} -A_x = c_1'(a+b+c)^2 \\ \quad + c_2'\left(a(a+b+c) + \frac{1}{2}(a^2+b^2+c^2)\right) + c_3' b c, \\ -B_y = c_1'(a+b+c)^2 \\ \quad + c_2'\left(b(a+b+c) + \frac{1}{2}(a^2+b^2+c^2)\right) + c_3' c a, \\ -C_z = c_1'(a+b+c)^2 \\ \quad + c_2'\left(c(a+b+c) + \frac{1}{2}(a^2+b^2+c^2)\right) + c_3' a b, \\ \qquad B_z = C_x = A_y = 0. \end{array}\right.$$

Die Zusatzdeformation ist also von demselben Charakter, wie die primäre. Wir können setzen

$$(20)\quad \left\{\begin{array}{l} u' = l x, \quad v' = m y, \quad w' = n z, \\ x_x' = l, \quad y_y' = m, \quad z_z' = n, \quad y_z' = z_x' = x_y' = 0, \end{array}\right.$$

und demgemäss nach (18)

$$(21)\quad \left\{\begin{array}{l} l = \dfrac{A_x}{c_2} - \dfrac{(A_x + B_y + C_z)c_1}{(3c_1 + c_2)c_2}, \\ m = \dfrac{B_y}{c_2} - \dfrac{(A_x + B_y + C_z)c_1}{(3c_1 + c_2)c_2}, \\ n = \dfrac{C_z}{c_2} - \dfrac{(A_x + B_y + C_z)c_1}{(3c_1 + c_2)c_2}. \end{array}\right.$$

Diese allgemeinen Formeln wenden wir zunächst an auf den Fall eines allseitig gleichen Druckes von der Grösse p.

Hier geben die Formeln (9)

$$X_x^0 = Y_y^0 = Z_z^0 = p$$

und (18)

$$(22)\quad a = b = c = \frac{-p}{3c_1 + c_2}.$$

Ferner wird aus (19)

$$(23)\quad \left\{\begin{array}{l} -A_x = -B_y = -C_z = 9a^2\left(c_1' + \frac{1}{2}c_2' + \frac{1}{9}c_3'\right) \\ \qquad = -\dfrac{9p^2\left(c_1' + \frac{1}{2}c_2' + \frac{1}{9}c_3'\right)}{(3c_1 + c_2)^2}, \end{array}\right.$$

und aus (21)

$$(24)\quad l = m = n = \frac{A_x}{3c_1 + c_2} = -\frac{9p^2\left(c_1' + \frac{1}{2}c_2' + \frac{1}{9}c_3'\right)}{(3c_1 + c_2)^3}.$$

Die gesammte räumliche Dilatation ist

$$(25)\quad \delta = 3(a + l) = -\frac{3p}{3c_1 + c_2} - \frac{27p^2\left(c_1' + \frac{1}{2}c_2' + \frac{1}{9}c_3'\right)}{(3c_1 + c_2)^3},$$

sie wird also durch eine Function zweiten Grades des Druckes gegeben, welche die drei neuen Constanten c_h' in der Combination

$$\left(c_1' + \tfrac{1}{2}c_2' + \tfrac{1}{9}c_3'\right)$$

enthält.

Es mag daran erinnert werden, dass die Dilatation durch gleichförmige Erwärmung ebenfalls eine homogene der vorstehenden Art ist und bei ihr in erster Annäherung p mit der Temperaturänderung τ proportional $= -q\tau$ gesetzt werden kann. Es wäre von Interesse, experimentell zu untersuchen, ob die Abweichung der thermischen Dilatation von der Proportionalität mit der Temperatur allein auf der allgemeineren Form des elastischen Potentiales beruht, oder ob auch der thermische Druck $p = -q\tau$ durch Zufügung von höheren Potenzen der Temperatur verallgemeinert werden muss.

Bei der Dehnung eines Cylinders von beliebigem Querschnitt durch einen longitudinalen Zug P auf die Querschnittseinheit ist, wenn man die Z-Axe in die Cylinderaxe legt,

$$X_x^0 = Y_y^0 = 0, \qquad Z_z^0 = -P,$$

also

$$(26)\quad a = b = -\frac{Pc_1}{(3c_1 + c_2)c_2}, \qquad c = +\frac{P(2c_1 + c_2)}{(3c_1 + c_2)c_2}$$

und daher

$$(27)\begin{cases} -A_x = -B_y = \dfrac{P^2}{(3c_1 + c_2)^2 c_2^2}\left[c_1'c_2^2 + c_2'\left(3c_1^2 + c_1c_2 + \tfrac{1}{2}c_2^2\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - c_3'c_1(2c_1 + c_2)\right], \\ -C_z = \dfrac{P^2}{(3c_1 + c_2)^2 c_2^2}\left[c_1'c_2^2 + c_2'\left(3c_1^2 + 4c_1c_2 + \tfrac{3}{2}c_2^2\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + c_3'c_1^2\right]. \end{cases}$$

Gegenstand der Beobachtung ist die lineare Dilatatation $\lambda = c + n$ des Cylinders parallel seiner Axe

$$(28)\quad \left\{\begin{array}{l} \lambda = \dfrac{P(2c_1 + c_2)}{(3c_1 + c_2)c_2} \\ \quad - \dfrac{P^2}{(3c_1 + c_2)^3 c_2^3}\Big[\Big(c_1' c_2 + \dfrac{3}{2} c_2'(6c_1^2 + 4c_1 c_2 + c_2^2)\Big) c_2 \\ \quad + 3c_3' c_1^2 (2c_1 + c_2)\Big]. \end{array}\right.$$

Dies ist die Grösse, auf welche sich die Beobachtungen des Hrn. O. Thompson beziehen; seine Resultate sind innerhalb mässiger Bereiche von P auch durch diese Formel darstellbar und gestatten für die untersuchten Substanzen die Berechnung der in der eckigen Klammer enthaltenen Combination von c_1', c_2', c_3'.

Eine Erweiterung der Betrachtung auf die nächst höheren Glieder des Potentiales, um die allgemein von Hrn. Thompson benutzte Interpolationsformel

$$\lambda = AP + BP^2 + CP^3$$

abzuleiten, bietet keinerlei principielle Schwierigkeiten, hat aber jetzt, wo die Ergänzungsconstanten erster Ordnung c_1', c_2', c_3' noch für keine einzige Substanz bekannt sind, kein Interesse. —

Das Problem der *Torsion* eines Cylinders von doppelt symmetrischem Querschnitt wird in erster Annäherung durch den Ansatz

$$u^0 = -\tau yz, \quad v = +\tau xz, \quad w = \tau\chi(x, y)$$

gelöst, worin τ die Drillung der Längeneinheit und χ eine ungerade Function von x und y bezeichnet, welche von der speciellen Form des Querschnittes abhängt. Es wird also

$$(29)\quad \left\{\begin{array}{l} x_x^0 = y_y^0 = z_z^0 = x_y^0 = \delta^0 = 0, \\ y_z^0 = \tau\Big(x + \dfrac{\partial\chi}{\partial y}\Big), \quad z_x^0 = \tau\Big(-y + \dfrac{\partial\chi}{\partial x}\Big), \end{array}\right.$$

und demgemäss

$$\vartheta^0 = \frac{\tau^2}{2}\left(\Big(x + \frac{\partial\chi}{\partial y}\Big)^2 + \Big(-y + \frac{\partial\chi}{\partial x}\Big)^2\right).$$

Hieraus folgt:

$$(30)\quad \begin{cases} -A_x = \frac{1}{2} c_2' \vartheta^0 - \frac{1}{4} c_3' y_z^{02}, \\ -B_y = \frac{1}{2} c_2' \vartheta^0 - \frac{1}{4} c_3' z_x^{02}, \\ -C_z = \frac{1}{2} c_2' \vartheta^0, \quad -B_z = -C_x = 0, \\ -A_y = \frac{1}{4} c_3' y_z^0 z_x^0, \end{cases}$$

und zwar sind A_x, B_y, C_z sämmtlich gerade Functionen von x und y, A_y ist hingegen ungerade.

Das Verrückungssystem u', v', w' ist deshalb nach (13) und (14) ein solches, das durch ein in Bezug auf die XZ- und YZ-Ebene symmetrisches, von z unabhängiges System von körperlichen und Druckkräften bewirkt werden würde, kann demnach in einem Cylinder von derselben Symmetrie keine Torsion bewirken.

Diese Ueberlegung beweist, dass auch bei Benutzung des vervollständigten elastischen Potentiales der Drillungswinkel eines Cylinders von doppeltsymmetrischem Querschnitt eine *lineare* Function des ausgeübten Drehungsmomentes bleibt.

Die Aenderungen, welche gegenüber der älteren Theorie eintreten, bestehen darin, dass bei der Deformation der Querschnitt des Cylinders seine Contour und die Länge ihre Grösse ändert.

Diese Wirkung der Ergänzungsglieder lässt sich bei einem Cylinder von kreisförmigem Querschnitt leicht vollständig berechnen.

Hier ist $\chi = 0$ und daher, falls $x^2 + y^2 = r^2$ gesetzt wird.

$$(31)\quad \begin{cases} -A_x = \frac{r^2}{4} (c_2' r^2 - c_3' x^2), \quad -B_y = \frac{r^2}{4} (c_2' r^2 - c_3' y^2), \\ -C_z = \frac{r^2}{4} c_2' r^2, \quad -B_z = -C_x = 0, \quad -A_y = -\frac{r^2}{4} c_3' x y. \end{cases}$$

also nach (15) das System der körperlichen Kräfte:

$$(32)\quad \varepsilon A = \frac{r^2 x}{4} (2 c_2' - 3 c_3'), \quad \varepsilon B = \frac{r^2 y}{4} (2 c_2' - 3 c_3'), \quad \varepsilon C = 0.$$

und, falls der Radius des Querschnittes gleich ρ gesetzt wird,

das System der Drucke gegen die Mantelfläche:

$$(33)\quad -\bar{A}_r = -\frac{\tau^2 \varrho x}{4}(c_2' - c_3'),\quad -\bar{B}_r = \frac{\tau^2 \varrho y}{4}(c_2' - c_3'),\quad \bar{C}_r = 0,$$

das der Drucke gegen die Grundfläche:

$$-\bar{A}_z = -\bar{B}_z = 0,\quad -\bar{C}_z = \frac{\tau^2}{4} c_2' r^2.$$

Wir machen nun den Ansatz:

$$(34)\qquad u' = \tau^2 R x,\quad v' = \tau^2 R y,\quad w' = \tau^2 C z,$$

worin R nur r enthält und C eine Constante ist. Daraus folgt, wenn $dR/dr = R'$ gesetzt wird:

$$(35)\quad \begin{cases} -X_x' = \tau^2\left[c_1(R'r + 2R + C) + c_2\left(R'\frac{x^2}{r} + R\right)\right], \\ -Y_y' = \tau^2\left[c_1(R'r + 2R + C) + c_2\left(R'\frac{y^2}{r} + R\right)\right], \\ -Z_z' = \tau^2[c_1(R'r + 2R + C) + c_2 C], \\ -Y_z' = -Z_x' = 0,\quad -X_y' = \tau^2 c_2 R'\frac{xy}{r}. \end{cases}$$

Die ersten beiden Gleichungen (13) werden hierdurch identisch und zwar zu

$$(36)\qquad (c_1 + c_2)(R''r + 3R') + \frac{r}{4}(2c_2' - 3c_2') = 0,$$

analog die zwei ersten für die Mantelfläche gültigen Bedingungen (14) zu

$$(37)\quad c_1(\bar{R}'\varrho + 2\bar{R} + C) + c_2(\bar{R}'\varrho + \bar{R}) + \frac{\varrho^2}{4}(c_2' - c_3') = 0;$$

die dritte Gleichung (13) ist identisch erfüllt.

Kürzt man ab

$$\frac{2c_2' - 3c_2'}{32(c_1 + c_2)} = K,$$

so gibt die Integration von (36)

$$(38)\qquad R = A + \frac{B}{r^3} + K(\varrho^2 - r^2);$$

damit die Lösung auf $r = 0$ angewandt werden kann, muss

$$B = 0$$

sein. Für A und C erhält man eine Gleichung aus (37), nämlich

$$(39)\qquad A(2c_1 + c_2) + Cc_1 + \frac{\varrho^2}{8}(c_2' - \frac{1}{2}c_3') = 0,$$

eine zweite gewinnt man aus der dritten Grenzbedingung (14)

für die Grunflächen, die allein nicht identisch erfüllt ist. Ist der Cylinder von gegen seinen Durchmesser grosser Länge, so können wir sie so benutzen, dass wir die Resultante der auf die Grundflächen wirkenden Kräfte, und damit

$$\int (Z_z' + C_z)\, dq = 0$$

setzen, und erhalten daraus

$$A\, 2\, c_1 + C(c_1 + c_2) + \frac{\varrho}{8}\, c_2' = 0\,. \tag{40}$$

Aus beiden folgt

$$\begin{cases} A = -\alpha \dfrac{\varrho^2}{2} = -\dfrac{\varrho^2}{2} \dfrac{2\, c_2\, c_2' - (c_1 + c_2)\, c_2'}{8\, c_2\, (3\, c_1 + c_2)}\,, \\ C = -\gamma\, \varrho^2 = -\varrho^2 \dfrac{c_2\, c_2' + c_1\, c_2'}{8\, c_2\, (3\, c_1 + c_2)}\,, \end{cases} \tag{41}$$

wo α und γ neue Bezeichnungen sind. Das Problem der Drillung des Kreiscylinders ist hierdurch vollständig gelöst; insbesondere findet sich die infolge der Drillung auftretende Verringerung des Durchmessers gleich

$$\alpha\, \tau^2\, \varrho^3\,,$$

die Verringerung der Länge l gleich

$$\gamma\, \tau^2\, \varrho^2\, l.$$

Die Messung dieser beiden Grössen würde die beiden Ergänzungsconstanten c_2' und c_3' zu bestimmen gestatten, scheint aber nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten zu bieten. Mit dem wirkenden Moment N ist die specifische Drillung τ durch die Formel verbunden

$$N = \frac{1}{4}\, \pi\, c_2\, \tau\, \varrho^4. \tag{42}$$ —

Das Problem der *gleichförmigen Biegung* eines isotropen Cylinders durch Drehungsmomente um die Hauptträgheitsaxe Y seines Querschnittes wird in erster Annäherung durch den Ansatz

$$u^0 = a\,(x^2 - y^2) + c\, z\,(l - z),\quad v^0 = 2\, a\, x\, y,\quad w^0 = -c\,(l - 2\, z)\, x \tag{43}$$

gelöst. Hierin ist

$$a = -\, c\, \frac{c_1}{2\, c_1 + c_2}\,,$$

und es bedeutet $2\, c$ den reciproken Radius des Kreises, nach welchem die Faser $x = y = 0$ gebogen ist; $2\, c$ ist mit dem Gesammtmoment M durch die Gleichung

$$(44) \qquad 2c = \frac{M}{Qk_y^2} \cdot \frac{2c_1 + c_2}{c_2(3c_1 + c_2)}$$

verbunden, in welcher k_y den Trägheitsradius des Querschnittes Q um die Y-Axe bezeichnet.

Aus (43) folgt:

$$(45) \quad x_x^0 = y_0^0 = 2ax,\ z_z^0 = 2cx,\ y_z^0 = z_x^0 = x_y^0 = 0,\ \vartheta^0 = 2x(2a + c),$$

also

$$\vartheta^0 = 4x^2(2a^2 + c^2)$$

und

$$(46) \quad \begin{cases} -A_x = 4x^2[c_1'(2a + c)^2 + c_2'(3a^2 + ac + \frac{1}{2}c^2) + c_3'ac] = -B_y, \\ -C_z = 4x^2[c_1'(2a + c)^2 + c_2'(a^2 + 2ac + \frac{3}{2}c^2) + c_3'a^2], \\ -B_z = -C_y = -A_y = 0. \end{cases}$$

Verbindet man mit diesen Resultaten die Gleichungen (13) und (14), so erkennt man, dass das Verrückungssystem u', v', w' ein solches ist, wie es durch in Bezug auf die XZ- und YZ-Ebene symmetrische und für alle Querschnitte gleiche körperliche und Druckkräfte bewirkt wird, und ersieht daraus, dass, wenn der Querschnitt die gleiche Symmetrie besitzt, diese Verrückungen weder Biegung noch Drillung bewirken können. Es bleibt sonach auch bei Anwendung des vervollständigten elastischen Potentiales der reciproke Radius der Biegungscurve und demgemäss auch der Pfeil der Biegung eine lineare Function des ausgeübten Momentes.

Was hier für *gleichförmige* Biegung gefunden ist, gestattet sofort die Uebertragung auf *ungleichförmige*, wenn nur der gebogene Cylinder so lang gegen seine Querdimensionen ist, dass man Elemente, welche durch einander sehr nahe Querschnitte begrenzt sind, als gleichförmig gebogen betrachten kann.

Die vorstehenden, für Drillung und Biegung gefundenen Resultate, welche, so überraschend sie erscheinen, sich durch Discussion der Eigenschaften der erweiterten Druckcomponenten (7) plausibel machen lassen, klären den Widerspruch auf, in welchem scheinbar die von Hrn. O. Thompson bei bei Längsdehnung gefundenen Resultate mit den von mir und Anderen bei Biegung und Torsion erhaltenen stehen. Sie zeigen, dass der Einfluss, welchen die nicht genaue Gültigkeit

des gewöhnlichen elastischen Potentiales auf die verschiedenen beobachtbaren Deformationen hat, eine ganz verschiedene Grössenordnung besitzt, z. B. bei Längsdehnung in einem Gliede *erster*, bei Biegung und Drillung in einem Gliede *zweiter* Ordnung auftritt, im ersteren Falle also unter Umständen sehr merklich sein kann, wo er in den letzteren kaum nachweisbar ist.

Hierdurch sind auch einige der von Hrn. Thompson aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlussfolgerungen als irrig erwiesen. —

Das erweiterte elastische Potential (6) und die aus ihm gefolgerten Werthe der Druckcomponenten (7) gestatten auch noch die Verwendung, zu bestimmen, wie sich der isotrope Körper durch eine primär hervorgebrachte starke Deformation gegenüber späteren kleinen in seinem Verhalten ändert; er muss durch die erstere offenbar in jedem Volumenelement nach verschiedenen Richtungen physikalisch ungleichwerthig werden, und die Gesetze dieser Wirkung sind in dem obigen Ansatz enthalten.

Es möge jetzt u^0, v^0, w^0 und entsprechend δ^0, ϑ^0 sich auf die vorhergehenden starken Deformationen beziehen, u', v', w', δ', ϑ' auf die zu ihnen gefügten nachfolgenden schwächeren.

Beschränken wir uns hinsichtlich der u', v', w' auf die niedrigste Ordnung, so nehmen die Formeln (7) für die Drucke die Gestalt an:

$$-X_x = -X_x^0 - X_x', \ldots, \quad -X_y = -X_y^0 - X_y',$$

wo $X_x^0 \ldots X_y^0$ die Ausdrücke (7) selbst sind, wenn man darin rechts die oberen Indices ^{0} anfügt. Die $X_x' \ldots X_y'$ sind gegeben durch

$$(47) \qquad -X_x' = c_{11}x_x' + c_{12}y_y' + c_{13}z_z' + c_{14}y_z' + c_{15}z_x' + c_{16}x_y',$$

worin die Constanten c_{hk} der Bedingung

$$c_{hk} = c_{kh}$$

genügen und ziemlich complicirte Werthe haben; es gilt u. a.

$$(48)\quad \begin{cases} c_{11} = c_1 + c_2 + (2c_1' + c_2')\delta^0 + c_3' 2x^{x0}, \\ c_{23} = c_1 + (2c_1' + c_2')\delta^0 - (c_2' - c_3')x_x^0, \\ c_{44} = \frac{1}{2}(c_2 + c_2'\delta^0 - c_3' x_x), \\ c_{41} = \frac{1}{2}(c_2' - c_3')y_z^0,\ c_{42} = c_{43} = \frac{1}{2}c_2' y_z^0,\ c_{53} = \frac{c_3'}{4}y_z. \end{cases}$$

Hieraus folgen alle andern c_{hk} leicht durch cyklische Vertauschung links der Indices 1, 2, 3 resp. 4, 5, 6, rechts der Deformationsgrössen x_x^0, y_y^0, z_z^0 resp. y_z^0, z_x^0, x_y^0.

Da in diesen Werthen die ursprünglichen Deformationsgrössen $x_x^0 \ldots x_y^0$ nur in die Ergänzungsconstanten c_1', c_2', c_3 multiplicirt auftreten, so können wir für sie innerhalb der eingeführten Annäherung die nach der älteren Theorie berechneten Werthe benutzen. Die Werthe (47) haben den allgemeinen Gleichungen (8) und (9) bei Einfügung der die nachfolgenden Deformationen bewirkenden körperlichen Kräfte und Oberflächendrucke zu genügen.

Für den Fall einer *homogenen* primären Deformation kann man die Coordinatenaxen mit den Hauptdeformationsaxen zusammenfallen lassen, also $y_z^0 = z_x^0 = x_y^0 =$ setzen; die erhaltenen Resultate ergeben eine elastische Symmetrie, die derjenigen eines rhombischen Krystalles entspricht.

Ist speciell der Körper ein Cylinder und die primäre Deformation eine Dehnung durch longitudinalen Zug, so ist wie in (26) $x_x^0 = y_y^0 = a$, $z_z^0 = c$ zu setzen, wodurch

$$(49)\quad \begin{cases} c_{11} = c_{22} = (c_1 + c_2) + (2c_1' + c_2')(2a + c) + c_2' 2a, \\ c_{33} = (c_1 + c_2) + (2c_1' + c_2')(2a + c) + c_2' 2c, \\ c_{23} = c_{31} = c_1 + (2c_1' + c_2')(2a + c) - (c_2' - c_3')a, \\ c_{12} = c_1 + (2c_1' + c_2')(2a + c) - (c_2' - c_3')c, \\ c_{44} = c_{55} = \frac{1}{2}(c_2 + c_2'(2a + c) - c_3' a), \\ c_{66} = \frac{1}{2}(c_2 + c_2'(2a + c) - c_3' c) = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \end{cases}$$

und die Symmetrie die eines hexagonalen Krystalles (oder eines Rotationskörpers) wird. Da für solche Körper die Probleme der Drillung und der gleichförmigen Biegung leicht gelöst werden können, so enthalten auch die vorstehenden Werthe

der Constanten c_{hk} die gesammte Grundlage für die Theorie des Einflusses der Längsdehnung auf diese Erscheinungen.

Insbesondere wird der Drillungswiderstand c_{66} bei Einführung der Werthe für a und c aus (26) zu

$$(50) \qquad c_{66} = \frac{1}{2}\left(c_2 + \frac{P(c_2 c_3' - (2c_1 + c_2)c_3')}{(3c_1 + c_2)c_2}\right).$$

Der Factor von P enthält die beiden Ergänzungsconstanten c_2' und c_3' in derselben Verbindung, wie $(\alpha - \gamma)$ in den Formeln (41); es dürfte möglich sein, seinen Werth durch Beobachtungen, sei es nun von Gleichgewichtszuständen oder von langsamen Schwingungen, bei welchen der Cylinder in jedem Moment als gleichförmig gespannt betrachtet werden kann, zu bestimmen. Dabei ist aber zu beachten, dass unter Umständen die Aenderung der Dimensionen des betrachteten Cylinders infolge der primären Deformation nicht zu vernachlässigen sein wird, also z. B. der Radius des Kreiscylinders nicht mit dem ursprünglichen Werth ϱ, sondern mit seinem modificirten $\varrho(1 + a)$ in Rechnung zu setzen ist. —

Neben dem oben erörterten Falle dass die primäre Deformation homogen ist, bietet besonders derjenige, dass sie eine *Drillung* und der Körper ein *Kreiscylinder* ist, practisches Interesse.

Hier ist also

$$(51) \quad x_x^0 = y_y^0 = z_z^0 = \delta^0 = 0, \quad y_z^0 = \tau x, \quad z_x^0 = -\tau y, \quad x_y^0 = 0$$

und deshalb

$$(52) \begin{cases} c_{11} = c_{22} = c_{33} = c_1 + c_2, & c_{23} = c_{31} = c_{12} = c_1, \\ c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{1}{2} c_2, & c_{41} = \frac{\tau}{2}(c_2' - c_3')x, \\ c_{42} = c_{43} = \frac{1}{2}\tau c_2' x, & c_{56} = \frac{1}{4}\tau c_3' x, \\ c_{52} = -\frac{\tau}{2}(c_2' - c_3')y, & c_{52} = c_{51} = -\frac{1}{2}\tau c_2' y, \\ c_{64} = -\frac{1}{4}\tau c_3' y, & c_{61} = c_{62} = c_{63} = c_{45} = 0. \end{cases}$$

Der Kreiscylinder wird also durch diese primäre Deformation inhomogen.

Hat die nachfolgende Dilatation die Eigenschaft, dass $y_z' = z_x' = x_y' = 0$ ist, so wird einfach

$$(53)\quad \begin{cases} -X_x' = c_1\,\delta' + c_2\,x_x', & -Y_z' = \frac{1}{2}\,\tau\,x\,(c_2'\,\delta' - c_3'\,x_x') \\ -Y_y' = c_1\,\delta' + c_2\,y_z', & -Z_x' = -\frac{1}{2}\,\tau\,y\,(c_2'\,\delta' - c_3'\,y_y') \\ -Z_z' = c_1\,\delta' + c_2\,z_z', & -X_y' = 0\,. \end{cases}$$

Dies gilt insbesondere bei homogener Deformation, wo dann auch noch $x_x' = a'$, $y_y' = b'$, $z_z' = c$ constant sind. Der specielle Fall, dass $a' = b'$ ist, tritt bei longitudinaler Dehnung ein und führt zu nahezu demselben Gesetze, als wenn der Kreiscylinder die primäre Drillung nicht erfahren hätte. Denn die Normaldrucke X_x', Y_y', Z_z' haben nach (53) dieselbe Form wie für den nicht deformirten Cylinder, die tangentialen Y_z' und Z_y, verschwinden aus den Hauptgleichungen (8) wie aus den Grenzbedingungen (9) für die Mantelfläche und liefern über die Grundfläche summirt verschwindende Componentensummen. Daher erfordert die gleichförmige Dehnung des Kreiscylinders dieselbe Zugkraft, als wenn er nicht deformirt wäre.

Allerdings geben die Componenten Y_z' und Z_x' über die Grundflächen summirt ein Drehungsmoment und die Z-Axe,

$$(54)\quad N = \int (x\,Y_z - y\,Z_x)\,dq = -\frac{1}{4}\,\tau\,q\,\varrho^2\,(c_2'\,(2\,a' + c) - c_3'\,a'),$$

und es muss demgemäss, um eine entsprechende Drillung des Cylinders zu verhindern, etwa durch eine Parallelführung des beweglichen Endes des Cylinders, ein jenes compensirendes äusseres Moment ausgeübt werden.

Fehlt ein solches, so erfährt der primär gedrillte Stab bei einem longitudinalen Zug neben der Längsdehnung eine neue Drillung, deren Grösse sich theoretisch bestimmen lässt und da sie vielleicht der Beobachtung zugänglich ist, für die experimentelle Bestimmung der Ergänzungsconstanten $c_1'\,c_2'\,c_3'$ in Betracht kommt.

Wir setzen

$$(53)\quad u' = R\,x - \tau'\,y\,z,\quad v' = R\,y + \tau'\,x\,z,\quad w' = C\,z$$

und verstehen unter τ' eine Constante, unter R eine Function von $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ allein; hieraus folgt

$$(56)\qquad \begin{cases} x_x' = R + R'\frac{x^2}{r},\ y_y' = R + R'\frac{y^2}{r},\ z_z' = C, \\ y_z' = \tau' x,\quad z_x' = -\tau' y,\quad x_y' = 2R'\frac{xy}{r}; \end{cases}$$

$$(57)\qquad \begin{cases} -X_x' = c_1(2R + R'r + C) + c_2\left(R + R'\frac{y^2}{r}\right) + \frac{\tau\tau'}{2}(c_2' r^2 - c_3' x^2), \\ -Y_y' = c_1(2R + R'r + C) + c_2\left(R + R'\frac{y^2}{r}\right) + \frac{\tau\tau'}{2}(c_2' r^2 - c_3' y^2), \\ -Z_z' = c_1(2R + R'r + C) + c_2 C + \frac{\tau\tau'}{2} c_2' r^2, \\ -Y_z' = \frac{1}{2} c_2 \tau' x + \frac{1}{2} c_2' \tau x (2R + R'r + C) - \frac{1}{2} c_3' \tau x (R + R'r), \\ -Z_x' = -\frac{1}{2} c_2 \tau' y - \frac{1}{2} c_2' \tau y (2R + R'r + C) + \frac{1}{2} c_3' \tau y (R + R'r), \\ -X_y' = c_2 R \frac{xy}{r} - \frac{1}{2} c_3' \tau\tau' xy. \end{cases}$$

Die beiden ersten Hauptgleichungen (8) werden durch diese Werthe identisch und ergeben

$$(58)\qquad 3R' + R''r + \frac{1}{2}\tau\tau' r \frac{2c_2' - 3c_3'}{c_1 + c_2} = 0,$$

gleiches gilt von den beiden ersten Bedingungen (9) für die Mantelfläche, welche liefern

$$(59)\qquad c_1(2\bar{R} + R'\varrho + C) + c_2(\bar{R} + \bar{R}'\varrho) + \frac{1}{2}\tau\tau'\varrho^2(c_2' - c_3') = 0.$$

Die dritte Hauptgleichung (8) und die dritte Bedingung (9) für die Mantelfläche, wird durch die obigen Werthe von Y_z' und Z_x' identisch erfüllt.

Die Bedingungen für die freie Grundfläche reduciren sich darauf, dass das Drehungsmoment

$$(60)\qquad \int (x Y_z' - y X_z')\, dq = 0$$

ist und die longitudinale Zugkraft

$$(61)\qquad -\int Z_z'\, dq = \Gamma = \pi\varrho^2 P$$

einen gegebenen Werth besitzt.

Die drei Gleichungen (59) (60) und (61) liefern nach Ein-

setzen aller Werthe folgende Formeln zur Bestimmung von A, C und τ':

$$(62)\quad \begin{cases} A(2c_1 + c_2) + Cc_1 + \tau' \frac{\tau\varrho^2}{8}(2c_2' - c_3') = 0, \\ A(2c_2' - c_3') + Cc_2' + \tau' \frac{\tau\varrho^2}{8}\left(\frac{8c_2}{r^2\varrho^2} - \frac{(2c_2' - 3c_3')^2}{6(c_1 + c_2)}\right) = 0, \\ A\,2c_1 + C(c_1 + c_2) + \tau' \frac{\tau\varrho^2}{8} 2c_2' = P. \end{cases}$$

Die Resultate sind ziemlich complicirt, es dürften aber *strenge* Werthe in Praxi nicht erfordert werden.

Vernachlässigt man Grössen von der Ordnung $(c_h' \tau\varrho/c_h)^2$ neben Eins, so erhält man für A und C die Werthe, die sich bei nicht primär gedrilltem Cylinder finden, nämlich (vgl. Formel (26))

$$(63)\qquad A = -\frac{c_1 P}{c_2(3c_1 + c_2)}, \quad C = +\frac{(2c_1 + c_2)P}{c_2(3c_1 + c_2)};$$

dagegen findet sich

$$(64)\qquad \tau' = -\frac{(c_2 c_2' + c_1 c_3')P\tau}{c_2^2(3c_1 + c_2)},$$

oder bei Einführung des Werthes γ aus (41)

$$\tau' = -8\gamma\frac{P\tau}{c_2}.$$

Hieraus folgt der eigenthümliche Satz:

Je nachdem der Kreiscylinder bei Drillung sich verlängert oder verkürzt, bewirkt eine Längsdehnung des primär stark gedrillten Cylinders eine Vermehrung oder eine Verminderung dieser Drillung. —

Ebenso wie die Längsdehnung des Kreiscylinders von einer primären Torsion nicht beeinflusst wird, bleibt auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Schwingungen ungeändert, wenn man nur den Querschnitt des Cylinders als klein gegen die Wellenlänge ansehen darf.

Hier sind zwar x_x', y_y', z_z' nicht constant, aber nach Symmetrie gerade Functionen von x und y; führt man nun den mittleren Werth von u, v, w auf jedem Querschnitt unter der Bezeichnung (u), (v), (w) ein, so erhält man für (w) dieselben Formeln, wie für w in dem primär nicht deformirten Stab.

In der That, integrirt man die Formeln (8) über den Querschnitt des Stabes so findet man, wegen der Werthe (53)

$$\varepsilon \frac{\partial^2 (u)}{\partial t^2} = \varepsilon \frac{\partial^2 (v)}{\partial t^2} = 0,$$

$$\varepsilon \frac{\partial^2 (w)}{\partial t^2} = \frac{\partial (Z_z')}{\partial z} = c_1 \frac{\partial (\delta')}{\partial z} + c_2 \frac{\partial (z_z')}{\partial z}, \tag{65}$$

zugleich kann man widerspruchslos, um die ersten beiden Grenzbedingungen (9) zu erfüllen, auf dem ganzen Querschnitt $x_x' = y_y' = - c_1 \delta' / c_2$, also auch $= - c_1 z_z' / (2 c_1 + c_2)$ setzen, während die dritte Grenzbedingung (9) durch die Werthe (53) von Y_z' und Z_x' identisch erfüllt ist. Sonach gibt die letzte Formel (54)

$$\varepsilon \frac{\partial^2 (w)}{\partial t^2} = \frac{c_2 (3 c_1 + c_2)}{2 c_1 + c_2} \frac{\partial^2 (w)}{\partial z^2}, \tag{66}$$

was mit der Gleichung für die longitudinalen Schwingungen in dem nicht deformirten Stabe übereinstimmt.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler Schwingungen in einem Kreiscylinder wird also auch nach der vervollständigten Theorie durch Torsion nicht geändert. —

Für den Fall, dass die der primären Drillung folgende Deformation eine gleichförmige Biegung in der ZX-Ebene ist, hat man gemäss (43)

$$x_x' = y_y' = 2 a' x, \; z_z' = 2 c' x, \; y_z' = z_x' = x_y' = 0,$$
$$a' (2 c_1 + c_2) + c' c_1 = 0$$

zu setzen, sodass die specielle Form (53) für die Druckcomponenten anwendbar bleibt. Setzt man die erhaltenen Werthe der Drucke in die Gleichungen (8) und (9) ein, so erkennt man, dass zur Erzielung der gleichförmigen Biegung eine körperliche Kraft parallel der Z-Axe anzubringen ist, gegeben durch

$$\varepsilon Z = \tau y (c_2' (2 a' + c') - c_3' a'), \tag{67}$$

dass auf der Mantelfläche keine äusseren Drucke zu wirken brauchen, dass aber auf die Grundflächen ausser normalen Zugkräften, welche ein Moment um die Y-Axe geben, noch tangentiale auszuüben sind, welche sich zu einer Resultirenden

$$H = \pm \tau Q k_y^2 (c_2' (2 a' + c') - c_3' a') \tag{68}$$

parallel der Y-Axe zusammensetzen.

Hieraus ist zu schliessen, dass die wirkliche Deformation, welche infolge eines auf die Grundflächen ausgeübten Momentes um die Y-Axe auftritt, sich von einer gleichförmigen Biegung um Glieder unterscheidet, wie sie durch die entgegengesetzten Componenten $-\varepsilon Z$ und $-H$ bewirkt werden würden.

Die Biegung würde also einerseits nicht gleichförmig, andererseits von einer Ausweichung des Stabes aus der XZ-Ebene und wohl auch von einer Drillung um die Z-Axe begleitet sein.

Ganz ähnliche Betrachtungen liessen sich an den Fall anknüpfen, dass die *primäre* Deformation eine gleichförmige Biegung ist, also für die bez. Deformationsgrössen der Ansatz (45) gemacht wird; sie ergeben, dass ein Moment um die Längsaxe den Cylinder nicht nur drillt sondern zugleich auch biegt.

Die strenge Behandlung dieser Vorgänge dürfte grosse Schwierigkeiten bieten.

Göttingen, Januar 1894.

11. *Vertheidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der correspondirenden Siedetemperaturen gegenüber Hrn. S. Young;* *von Ulrich Dühring.*

Wie ich vor einiger Zeit in diesen Annalen dargelegt habe[1]), ist das von Hrn. E. Colot der Pariser Akademie vorgelegte Gesetz für die correspondirenden (isobaren) Temperaturen der gesättigten Dämpfe[2]) mit dem von mir vor 16 Jahren veröffentlichten identisch. Bei dieser Gelegenheit wies ich nebenbei auch darauf hin, wie ich die Richtigkeit dieses von mir nicht blos ausgesprochenen, sondern schon in meiner ersten Veröffentlichung darüber mittels Vergleichungstabellen bewahrheiteten Gesetzes mehrfach gegen Anfechtungen vertheidigt hatte; ich glaube dies nunmehr auch dann als meine Aufgabe ansehen zu dürfen, wenn in solchen Anfechtungen das Gesetz nicht mit meinem Namen bezeichnet, sondern Hrn. Colot zugeschrieben wird.

Eine derartige Bestreitung ist mir nun seitdem in Gestalt einer im October 1892 vor der Londoner physikalischen Gesellschaft verlesenen Abhandlung des Hrn. Sydney Young[3]) zu Gesicht gekommen. Das darin Enthaltene läuft zwar nicht auf eine eigentliche Unrichtigkeitserklärung des dem Hrn. Colot zugeschriebenen Gesetzes hinaus, sucht aber dieses als eine untergeordnete Annäherungsformel hinzustellen, der gegenüber schon mehr als 6 Jahre früher eine weit vollkommenere von Hrn. Young selbst in Gemeinschaft mit Hrn. W. Ramsay[4]) gegeben worden sei.

1) U. Dühring, Wied. Ann. **51.** p. 223. 1894.

2) E. Colot, Compt. rend. **114.** p 653. 1892.

3) Sydney Young, Phil. Mag. **34.** p. 510—515. Ein Referat in den Beiblättern (**17.** p. 548—549) hat den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung wiedergegeben.

4) Ramsay u. Young, Berichte d. deutschen chem. Ges. 1885. p. 2858. Ausführlicher im Phil. Mag. **21.** p. 33—51 (Januar 1886).

Mit einer vergleichenden Gegenüberstellung der Ramsay-Young'schen und der von Hrn. Colot der Pariser Akademie vorgelegten Formel bin ich, als der Urheber der letzteren, nun durchaus einverstanden, möchte aber auch alle zur Klärung dieser Angelegenheit wichtigen Thatsachen dabei berücksichtigt sehen. Beide Formeln sollen die zwischen correspondirenden Siedetemperaturen bestehende functionelle Beziehung ausdrücken; beide stimmen unter sich und mit den Beobachtungen bis auf einige Grade oder Zehntelgrade der Temperaturscala überein. Sie sind also nur verschiedene mathematische Fassungen einer und derselben Gesetzmässigkeit. Da diese beiden Fassungen aber gleichwohl nicht äquivalent sind, sondern zu einer Streitfrage hinsichtlich des Vorranges der einen oder der anderen Veranlassung geben, so scheint es mir erforderlich, zunächst danach zu sehen, welche von ihnen die urbildliche gewesen und welche erst entstand, nachdem die andere und sogar schon Modificationsversuche derselben fertig vorlagen, sodass keinem, der sich für das fragliche Thema interessirte, die Kenntniss der ursprünglichen lange verborgen bleiben konnte. Hinsichtlich der zweiten Fassung vereinfacht sich alsdann die Untersuchung durch die Beschränkung auf die Frage, ob sie vielleicht eine Berichtigung oder sonstige Verbesserung der ersten Formulirung enthalte.

I. Das ursprüngliche und einfache Correspondenzgesetz.

1. Das von mir 1877 aufgefundene Gesetz lautet: „Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleich bleibende Vielfache voneinander.“ [1])

In Buchstaben kann das Gesetz so formulirt werden: Sind s und t die Siedetemperaturen einer Substanz bei den Drucken p_1 und p_2, s' und t' die entsprechenden Siedetemperaturen einer anderen Substanz, so ist

1) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1878, p. 73 f.; U. Dühring, Wied. Ann. **11**. p. 163. 1880.

$$\frac{t' - s'}{t - s} = q = \text{const.},$$

$$t' = s' + q(t - s),$$

welche letztere Formel in $t' = r + q\,t$ übergeht, wenn man für p_1 den Druck wählt, unter welchem die erste Substanz bei 0^0 siedet und den entsprechenden Werth von s' mit r bezeichnet. Bei der Prüfung der Genauigkeit der ersteren Formel, sowie bei der Berechnung der Constante q ist es jedoch meist angemessener, den Ausgangsdruck $p_1 = 760$ mm zu setzen, weil die Normalsiedetemperaturen s und s' gewöhnlich genauer bekannt sind als alle anderen.

Das Gesetz ist noch auf verschiedene andere Weise in Worten oder Buchstaben ausdrückbar. Näheres wird man in der citirten Schrift meines Vaters finden, die bereits neun solche Formulirungen enthält.

2. Zu der Zeit, wo ich das Vorhandensein dieses Gesetzes zuerst an ein paar Stoffen bemerkte, war ich sehr jung und noch im Erlernen der ersten Elemente des Naturwissens begriffen, sodass ich noch nichts von den für correspondirende Temperaturen (aber nicht zwischen ihnen) aufgestellten Beziehungen gewisser Eigenschaften verschiedener Stoffe zu einander wusste; ich hatte nicht einmal etwas von dem Dalton'schen Versuch eines Siedegesetzes vernommen. Allein auch gegenüber den mir nachträglich bekannt gewordenen, hierher gehörigen Aufstellungen und Betrachtungen war meine Auffindung durchaus neu und ursprünglich. Das Problem, die Beziehung zwischen den Siedetemperaturen verschiedener Stoffe bei gleichem Druck aufzufinden, war überhaupt nie als ein zu lösendes hingestellt worden. Es war nicht einmal das ausgesprochen worden, was man a priori folgern kann, nämlich dass es eine functionelle Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen geben *müsse*, weil, wenn zwei Grössen bestimmte (wenn auch in den Einzelheiten ihrer Constitution noch nicht vollständig erforschte) Functionen einer dritten (hier des Druckes) sind, sie auch zu einander in einer mathematischen Beziehung stehen müssen (von einer sachlichen, *causalen* Beziehung zwischen correspondirenden Temperaturen kann natürlich nicht die Rede sein). Einzelne, die nach einer

Beziehung zwischen den Dampfspannungen verschiedener Stoffe suchten, wurden durch den Gesichtspunkt irre geleitet, die zu gleichen Temperaturen gehörigen Drucke miteinander in Beziehung setzen zu müssen, wie z. B. A. Dupré, nach welchem die Logarithmen der isothermen Maximalspannungen verschiedener Dampfarten lineare Functionen voneinander sein sollten [1]); andere meinten skeptisch, es werde ein Gesetz über die fraglichen Beziehungen überhaupt nicht aufgefunden werden.

Nur das Dalton'sche sogenannte Gesetz und die Formulirung des Hrn. J. Groshans [2]) können als Vorläufer meiner Auffindung angesehen werden; es wäre aber eine durchaus unrichtige Auffassung der letzteren, wenn man in ihr eine zweite Stufe der Annäherung gegenüber jenen Antecedentien sehen wollte. Das Dalton'sche Gesetz ist überhaupt keine Annäherungsformel, sobald Stoffe miteinander verglichen werden, deren Siedepunkte in sehr verschiedenen Tiefen und Höhen der Temperaturscala liegen. Zu einer Erhöhung des Siededruckes von einer auf fünf Atmosphären oder zu einer Erniedrigung desselben auf 0,109 Atm. ist beim Wasser eine Erhöhung bez. Erniedrigung der Temperatur um 52,2° erforderlich, und dasselbe sollte nach dem Dalton'schen Gesetz bei allen anderen Stoffen der Fall sein. Aber diese Temperaturänderung beträgt beim Stickstoff 17° (Normalsiedepunkt −194,6°), bei der festen Kohlensäure 23° (Normalsiedepunkt −82°), beim Quecksilber 103° (Normalsiedepunkt 357°), beim Cadmium 163° (Normalsiedepunkt 785°), beim Zink 190° (Normalsiedepunkt 931°); sie macht also bald weniger als ein Drittel, bald mehr als das Dreifache von der nach dem Dalton'schen Gesetz stattfinden sollenden aus, sodass von einer „Annäherung" keine Rede sein kann. In Vergleichung mit diesem „Gesetz" liefert das Groshans'sche, nach welchem die genannten Siedepunktsänderungen den von −274° ab gerechneten Siedetemperaturen selbst proportional sein sollen, allerdings ein besseres Bild von dem durchschnittlichen Verhalten solcher

1) Dupré, Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1869. p. 116 f.

2) J. A. Groshans, Pogg. Ann. **104.** p. 652. 1858. — Ueber das Verhältniss, in welchem das Groshans'sche Aperçü zu dem von mir aufgefundenen Gesetze steht, vgl. E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze etc., 2. Folge. Leipzig 1886. p. 140.

Stoffe, die weit auseinander gelegenen Regionen der Siedescala angehören, weicht aber dafür in vielen Fällen um so mehr von der Wahrheit ab, wenn blos einzelne, ungefähr gleich flüchtige Stoffe miteinander verglichen werden. Zwar sollten nach seinem Urheber die Stoffe in Beziehung auf dieses Gesetz in zwei Klassen zerfallen, von denen die eine sich dem Gesetz als einer Regel unterwirft und die andere aus eigenartigen und verborgenen Gründen Ausnahmen davon bildet; die Wahrheit ist jedoch die, dass die Stoffe in mannichfaltige, nach chemischen Merkmalen unterschiedene Gruppen zerfallen, sodass das Gesetz nur für die gegenseitige Beziehung von Stoffen derselben Gruppe (z. B. Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff) Geltung hat.

3. Ich sehe mein Gesetz aber nicht blos darum für keine zweite Stufe der Annäherung an, weil eine erste Stufe dazu nicht vorhanden war, sondern weil es überhaupt mehr als eine blosse Annäherung vorstellt. Ist jener von mir mit q bezeichnete Quotient bez. Multiplicator, dem ich den Namen „specifischer Factor“ gegeben habe, auch keine absolute Constante, so sind doch seine Aenderungen nur von der Art, wie sie bei jedem Stoff auch dessen specifische Wärme erleidet. Die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit Temperatur und Druck hat aber noch niemand veranlasst, die (allerdings nicht streng mathematische) Proportionalität zwischen Wärmeaufnahme und Temperatur durch eine anderartige Beziehung ersetzen und den Begriff der specifischen Wärme ausmerzen zu wollen. Vielmehr hat man durch Einführung des Begriffes der *mittleren* Wärmecapacität zwischen zwei Temperaturgrenzen und durch Interpolationsformeln, welche die Abhängigkeit der Wärmecapacität von der Temperatur ausdrücken, die kleine Ungenauigkeit ausgemerzt, die sich bei der Verwendung eines im Widerspruch mit den Beobachtungen absolut constant gesetzten Werthes der specifischen Wärme ergeben musste. Die Consequenzen, welche diese Analogie in Bezug auf das Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen hat, verstehen sich hiernach von selbst. Die dasselbe allgemein ausdrückende Gleichung

$$t' = s' + q\,(t - s)$$

ist nicht mit schwacher oder starker Annäherung, sondern in

aller Strenge gültig, ja auf eine Identität zurückführbar, wenn man unter q den *mittleren* specifischen Factor zwischen den Temperaturen s und t, also den Quotienten $(t' - s')/(t - s)$ versteht. Dies würde freilich auch der Fall sein, wenn die Aenderungen dieses Quotienten nicht ganz allmähliche und in engen Grenzen verbleibende wären; aber in der annähernden Constanz, in dieser *beinahe* vollkommenen Proportionalität zwischen den Siedepunktsvariationen verschiedener Stoffe besteht eben das Wesen dieses Gesetzes. *Ganz* vollkommene Proportionalitäten in den Beziehungen zwischen Drucken, Volumina, Temperaturen, Wärmemengen etc. kennt die Physik überhaupt nicht, operirt aber nichtsdestoweniger mit allerlei sich auf jene Grössen beziehenden Quotienten und Coefficienten von secundärer Veränderlichkeit ebenso unbefangen, wie mit den Atomgewichten und Brechungsexponenten.

Fragt aber etwa jemand danach, warum denn gerade zwei Temperaturen zweier verschiedener Stoffe hinsichtlich der Proportionalität ihrer Variationen in Frage kommen sollen, die doch in keinem Verhältniss ursächlichen zu einander stehen, und nicht die unmittelbare Beziehung zwischen Siedetemperatur und Druck, so ist die Antwort darauf eine sehr einfache. Es ist, wie ich wohl als bekannt voraussetzen darf, der Quotient aus einer Aenderung der Siedetemperatur und der entsprechenden Aenderung des Siededruckes auch nicht annähernd eine Constante, selbst wenn man die Aenderung des Siededruckes nicht ihrem absoluten Werthe nach, sondern als Quote des anfänglich vorhandenen Siededruckes messen wollte. Die Beziehung der Siedetemperatur zum Logarithmus des Siededruckes ist auch keine lineare; in der Nähe von 100° variirt die Siedetemperatur des Wassers in Vergleichung mit dem Logarithmus des Druckes doppelt so rasch, wie in der Nähe von 0°; eine Erhöhung des Druckes um $^1/_{14}$ bringt dort eine Erhöhung der Siedetemperatur von 100° auf 102°, hier nur eine solche von 0° auf 1° mit sich. Aber so veränderlich diese Siedetemperaturvariationen trotz gleicher Aenderungen des Druckes sich in den verschiedenen Tiefen und Höhen der Temperaturscala verhalten, so beständig bleiben sie in ihrem gegenseitigen Verhältniss, wenn sie für verschiedene Stoffe miteinander verglichen werden, wie man aus den weiter unten folgenden

Tabellen ersehen kann. Diese Tabellen lehren auch, dass keine Bedenken gegen das Gesetz daraus entnommen werden können, dass Schwankungen der specifischen Factoren schon bei geringen Drucken wahrnehmbar sind; denn der specifische Factor ändert sich nicht proportional dem Drucke, sondern, während dieser in geometrischer Progression steigt, nur nach einer den arithmetischen Progressionen ähnlichen Zuwachs- oder Abnahmeregel.

Der Umstand jedoch, dass dem Quotienten $q=(t'-s')/(t-s)$ keine ganz genaue Constanz zukommt, hat freilich die bemerkenswerthe Consequenz, dass man an die Stelle der Temperaturen selbst gewisse Temperaturfunctionen setzen kann, ohne dass der betreffende Quotient aufhört, sich nahezu constant zu verhalten. Derartige Functionen sind der Logarithmus, der reciproke Werth, die Quadratwurzel der Temperatur (sofern diese von -274^0 oder sonst einem tiefliegenden Anfangspunkte aus gezählt wird). Man könnte leicht nachweisen, dass noch viele andere Functionsarten, deren Anzahl sich eigentlich gar nicht begrenzen lässt, dieselbe Eigenschaft besitzen. Es lassen sich also, sobald mein Gesetz als Vorbild gegeben ist, beliebig viele Beziehungen zwischen correspondirenden Siedetemperaturen aufstellen, und jeder, der auch nur *eine* solche verwickelte Beziehung sich zurecht macht und eine Anzahl Fälle nachweist, in denen der fragliche Quotient oder eine diesem proportionale Grösse etwas weniger Veränderlichkeit zu haben scheint, als der specifische Factor meines einfachen und typischen Gesetzes, kann bei allen, die den wahren Ursprung nicht kennen oder nicht im Stande sind, den Vorzug des Einfachen und Ursprünglichen vor dem Verkünstelten und Nachgebildeten zu beurtheilen, sich als Entdecker einer Formel vorstellen, in Vergleichung mit welcher die von mir gegebene nur eine Annäherung sei.

II. Die Ramsay-Young'schen Aufstellungen.

4. Die von den Hrn. William Ramsay und Sydney Young jetzt aufs neue[1]) als ein umfassendes Gesetz geltend gemachte Formel für correspondirende Siedetemperaturen ist

1) Young, Phil. Mag. (5) **34.** p. 510 f.; Ramsay, Journ. of the Chem. Soc. **63.** p. 834. 1893.

die letzte von vier fast gleichzeitig veröffentlichten[1]), denen ein Jahr später noch eine fünfte und sechste hinzugesellt wurden.[2])

Die erste dieser sechs Formeln besagt, dass der Quotient der (vom absoluten Nullpunkt an gezählten) Siedetemperaturen zweier Stoffe bei manchen Combinationen vom Druck unabhängig sei und dass dieser Sachverhalt in chemischer Verwandtschaft der betreffenden Substanzen seinen Grund habe. Es handelt sich hier um einen Specialfall meines Correspondenzgesetzes, der p. 87 der oben citirten, 1878 erschienenen Schrift meines Vaters noch besonders hervorgehoben und eingehend genug erörtert wurde. Hr. Young hat, seiner eigenen Angabe zufolge, mit diesem Gegenstande sich nicht vor dem Jahre 1884 befasst.[3])

Nach der zweiten Formel ist die in der Clapeyron'schen Gleichung

$$\frac{\lambda}{V-v} = \frac{T}{E}\frac{dp}{dt}$$

vorkommende Spannungsgrösse $T.dp/dt$ eine solche Function des Druckes p, dass sie innerhalb eines bestimmten Druckintervalles sich um eine Quote verändert, welche annähernd dieselbe ist für alle Dämpfe. Dieser Annäherungssachverhalt kann als eine Consequenz des von mir aufgefundenen Gesetzes angesehen werden, da er sich durch Verbindung der von mir aus meinem Gesetz abgeleiteten Differentialgleichung $dt'/dt = q$[4]) mit der Wahrnehmung, dass der Quotient der absoluten Temperaturen eine annähernde Constante ist, leicht erhalten lässt. Die Constanz dieses Quotienten war ja bereits von Hrn. Groshans zuerst als ein genaues, später als ein mit secundären Abweichungen behaftetes Gesetz ausgesprochen und 1878 von mir als Gruppensachverhalt gekennzeichnet worden. Ein näheres Eingehen auf diese zweite Young'sche Formel und den Grad ihrer Brauchbarkeit ist jedoch hier überflüssig, da die Hrn. Ramsay und Young selbst sie zu Gunsten ihrer dritten und

1) Ramsay u. Young, Berl. chem. Ber. 1885. p. 2855 f., sowie Phil. Mag., Dec. 1885 und Jan. 1886.

2) Ramsay u. Young, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 251. 1887.

3) Ramsay u. Young, Rep. of the Brit. Assoc. for the Advanc. of Sc. (Meeting zu Aberdeen, 15. Sept. 1885), p. 929.

4) E. Dühring, Neue Grundgesetze etc. 1. Folge. 1878. p. 77.

vierten hintangesetzt haben. Letztere beide Formeln haben sie in einem Satze zusammengefasst, wonach der Quotient der (vom absoluten Nullpunkt an gerechneten) Siedetemperaturen zweier beliebiger Stoffe stets eine lineare Function der einen oder der anderen der durcheinander dividirten Temperaturen sein soll. Der Coefficient c, welcher die Zunahme bez. Abnahme jenes Temperaturquotienten für jeden Grad angiebt, um welchen die eine oder die andere der beiden Temperaturen sich infolge einer entsprechenden Drucksteigerung erhöht, soll nämlich allemal eine Constante sein und hierin das allgemeingültige Gesetz für die zu gleichem Druck gehörenden Siedetemperaturen bestehen.

Die erste Veröffentlichung dieses angeblichen Gesetzes fand in einer am 19. October 1885 bei der Berliner chemischen Gesellschaft eingegangenen Abhandlung[1]) statt, also sieben und ein halbes Jahr nach Veröffentlichung des von mir aufgefundenen Gesetzes. Letzteres war nicht blos in den von mir selbst ausgegangenen Veröffentlichungen, sondern auch in einigen von den Hrn. Ramsay und Young oft citirten Schriften und Abhandlungen der Hrn. van der Waals, O. Schumann und G. Kahlbaum zu finden, in welchen das Gesetz zwar polemisirend, aber zur Kenntnissnahme eingehend genug erwähnt worden war.[2]) Die Hrn. Ramsay und Young wollen zwar einer allgemeinen Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen deshalb nachgeforscht haben, weil sie die Auffindung einer solchen für die Hervorbringung und Messung constanter Temperaturen als wichtig erkannt hätten; aber die Construction von Dampfdruckthermometern war auch bereits in den „Neuen Grundgesetzen“ (1878) als Hauptanwendung meines Gesetzes gekennzeichnet worden, und wenn ich dabei zunächst der Messung *tiefer* Temperaturen mein Augenmerk gewidmet hatte, so glaube ich, damit vorzugsweise gerade das Gebiet getroffen zu haben, wo das dampfdruckthermometrische Princip, obwohl es bis heute so gut wie gar nicht benutzt worden, doch nach meiner Ueberzeugung am wenigsten für

1) Berl. Chem. Ber. **18.** p. 2855 f.

2) Vgl. meine Prioritätsreclamation in Ostwalds Zeitschr. f. phys. Chem. **13.** p. 493. 1894.

entbehrlich gehalten werden kann und die meisten Früchte zu tragen verspricht[1]).

Das p. 569 des 11. Bandes der „Encyclopädia Britannica" (1880) abgebildete und beschriebene Instrument zur Messung niedriger Temperaturen, welches den übrigen von Hrn. W. Thomson ausgeführten Dampfdruckthermometern zum Urbilde gedient hat[2]), unterscheidet sich von dem zwei Jahre zuvor von mir vorgeschlagenen Rhigometer nur durch die grösseren, aber das Instrument unhandlicher machenden Dimensionen. Die Bemerkung des Hrn. Callendar[3]), dass diese Instrumente mehr theoretisches Interesse hätten, wonach sie also praktisch nicht recht brauchbar sein müssten, dürfte in ihren praktischen Consequenzen wohl nur auf die Besonderheiten der Thomson'schen Constructionsausführung zu beziehen sein. Ein solcher Ausspruch kann jedoch nicht auf die von mir zuerst formulirten theoretischen und technischen Grundprincipien angewendet werden, zumal da auch Hr. Sydney Young sich solcher Dampfdruckthermometer, welche, gleich dem von mir in den „Neuen Grundgesetzen I" angegebenen, mit Spannungen nicht über 760 mm operiren, fort und fort bedient hat, ohne über etwaige Unzulänglichkeiten dieser Methode der Temperaturmessung zu klagen. Hr. Callendar will zwar Apparaten, die nur zur Messung der von ihnen selbst hervorgebrachten Temperaturen dienen können, eine gewisse Nützlichkeit nicht absprechen. Von solcher Art ist allerdings der dampfdruckthermometrische Apparat der Hrn. Ramsay und Young, da er mit ihrer „neuen" Methode zur Herstellung constanter Temperaturen[4]) in Zusammenhang steht. Ich sehe aber nicht ein, dass ein

1) Ausführlicheres hierüber Neue Grundgesetze etc. 1. Folge. p. 93—95.

2) Nature, **21.** p. 532. London 1880.

3) Callendar, Philos. Transact. **178** A. p. 164. 1887.

4) Ramsay u. Young, Journ. of the Chem. Soc. **47.** p. 651 f. 1885. — Diese Methode war bereits gelegentlich von Regnault bei der Graduirung von Quecksilberthermometern benutzt und später von dem um Präcisionsthermometrik bemüht gewesenen Physiker und Chemiker J. M. Crafts systematisch ausgebildet worden. Vgl. J. M. Crafts, Report of the Brit. Assoc. (7. Sept. 1882) p. 317; Compt. rend. **95.** p. 838. 1882; Bull. soc. chim. **39.** p. 281. 1883; Americ. Chem. Journ. **5.** p. 325—329 (Baltimore, Nov. 1883).

Instrument, welches, wie der von mir entworfene Kältemesser, in jedes Medium gebracht werden kann, weniger praktisch sein müsse, als ein solches, welches nur die durch eine bestimmte Methode erhaltenen Temperaturen zu messen gestattet.

Wenn Hr. Raoul Pictet das von ihm vor sechzehn Jahren angedeutete Project eines Schwefligsäuredampfdruckthermometers[1]) nicht ausgeführt hat, so lag dies wohl daran, dass er keine brauchbare Formel besass, um aus Dampfdrucken zwischen 20 und 700 mm die zugehörigen Temperaturen zu berechnen. Wohl aus dem nämlichen Grunde mag auch Hr. Cailletet, der vor mehreren Jahren ein halbes Dutzend verschiedener thermometrischer Methoden beim Siedepunkt des verflüssigten Stickoxyduls (— 88,8°) erprobte[2]), das dampfdruckthermometrische Princip mit Stillschweigen übergangen haben. Ohne eine Beziehung zwischen correspondirenden Siedetemperaturen konnten ja auch die Hrn. Ramsay und Young mit ihrem dampfdruckthermometrischen Apparat nicht viel anfangen. Die Nutzanwendung dieser Beziehung nebst dem bereits in technische Einzelheiten eingehenden Vorschlag zur Construction des rhigometrischen Apparats war nun eben das Neue an dem von mir ausgehenden Temperaturmessungsvorschlag und zwar auch gegenüber den fast gleichzeitig (inmitten einer längeren Abhandlung nebenbei in ein paar Zeilen) veröffentlichten und mir daher erst nachträglich bekannt gewordenen Ideen des Hrn. Raoul Pictet. Letzterer ist auch in seinen neusten, die Messung tiefer Temperaturen berührenden Veröffentlichungen[3]) nicht über das Alkoholthermometer hinausgekommen, und der einzige von ihm in thermometrischen Dingen gemachte Fortschritt liegt in der Anerkennung des Wasserstoffthermometers als Fundamentalmaasses, also in einer ganz andern Richtung. Uebrigens wird auch dieses Instrument durch ein *Wasserstoffdampfdruckrhigometer* ersetzt werden müssen, sobald man erst die Verflüssigungstemperaturen des Wasserstoffs zu messen haben wird. Sollten nämlich infolge excessiver Kälte die Molecüle des Wasserstoffs, ähnlich denen des Fluorwasserstoff- oder Stickoxydgases, anfangen sich zu polymerisiren,

1) Raoul Pictet, Ann. chim. phys. (5) **13.** p. 207. 1878.
2) Cailletet u. Colardeau, Journ. de phys. 1888. p. 286 f. 430 f.
3) Verhandl. d. Berl. physik. Gesellsch. **10.** p. 52—64. April 1891.

so würde das gewöhnliche gasthermometrische Princip, welches die Genauigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes voraussetzt, selbstverständlich nicht mehr brauchbar sein.[1])

III. Vergleichung des ursprünglichen Siedegesetzes mit der Fassung der Hrn. Ramsay und Young.

5. Das unter I. behandelte Gesetz ist eine allgemeine und gleichartige Beziehung zwischen den Siedetemperaturen jedes beliebig ausgewählten und combinirten Paares von Substanzen. Sind die specifischen Factoren zweier Substanzen in Beziehung auf eine dritte (z. B. Wasser) berechnet worden, so erhält man daraus den relativen specifischen Factor der beiden ersteren durch einfache Division.

Was den Satz von der linearen Beziehung des Siedetemperaturbruches zu seinem Zähler oder zu seinem Nenner anbetrifft, so bin ich in den Veröffentlichungen der Hrn. Ramsay und Young häufig Auslassungen begegnet, nach denen er nicht auf jegliches Stoffpaar, wenigstens nicht für alle Druckintervalle, anwendbar ist.[2]) Was aber diese beiden Gelehrten hierüber auch denken und vorbringen mögen, — für die Beurtheilung ihrer Formulirung am entscheidendsten ist der Umstand, dass dieselbe sich bei näherer Untersuchung nicht als ein einheitliches Gesetz darstellt, sondern als grammatische oder symbolische Zusammenfassung von drei verschiedenartigen Beziehungen, von denen jedesmal diejenige zur Anwendung gebracht werden soll, welche die wenigste Abweichung von den Thatsachen zeigt.

Diese drei Beziehungen lauten in Buchstaben[3]):

$$\frac{T'}{T} = \frac{S'}{S} + c_3 (T' - S'), \tag{3}$$

1) Vgl. Dühring, Neue Grundgesetze etc., erste Folge p. 93—94.

2) Ramsay und Young, Zeitschr. f. physik. Chem. **1.** p. 239, 251; Young, Journ. of the Chem. Soc. **55.** p. 486; Ramsay, l. c. p. 526; Young, Philos. Mag. (5) **34.** p. 511.

3) Um Missverständnisse zu vermeiden, sei bemerkt, dass die Notation sowie die Numerirung der Formeln von mir herrührt, da die von den Hrn. Ramsay und Young gebrauchten Symbole vieles ununterschieden lassen, was schon in der Notation, der Deutlichkeit des Begriffes wegen, durchaus unterschieden werden muss.

$$\frac{T'}{T} = \frac{S'}{S} + c_4(T - S), \tag{4a}$$

$$\frac{T}{T'} = \frac{S}{S'} - c'_4(T' - S'). \tag{4b}$$

Keine davon ist, sofern nur c von 0 verschieden, auch nur einer von den beiden anderen äquivalent, sondern das Vorhandensein einer von ihnen, wo es zufällig stattfinden mag, schliesst das Zutreffen der zweiten und der dritten Beziehung aus.

Die erste dieser drei Formeln ist wenigstens symmetrisch in Beziehung auf die beiden Siedetemperaturen, und man könnte darüber discutiren, ob es nicht Gruppen von Stoffen gibt, die untereinander dem durch sie angezeigten Gesetz folgen. Um dies zu prüfen, habe ich in den weiter unten folgenden Tabellen angegeben, welchen Werth man dem Coefficienten c_3 geben muss, um aus der Siedetemperatur des Wassers bei einem gegebenen Druck diejenige eines der in den Tabellen aufgeführten Stoffe zu berechnen. Man wird aus diesen Tabellen ersehen, dass dieser Coefficient fast regelmässig viel stärker mit dem Drucke variirt als der specifische Factor q. Recht auffällig ist dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Coefficienten beim Propylalkohol, wo zwischen 87 und 38120 mm Druck sich q nur um 9 Proc. ändert, c dagegen von 0,000217 auf 0 herabsinkt und zuletzt sogar noch das Zeichen wechselt. Ferner beachte man die Tabelle für Chlor; hier steigt q zwischen 37 und 71060 mm Druck um 7 Proc. seines Werthes, während c_3 gleichzeitig um mehr als die vierfache Quote, nämlich um 33 Proc. abnimmt. Der specifische Factor des Methylchlorids vergrössert sich zwischen 586 und 31160 mm Druck um $4^1/_2$ Proc., während der Coefficient c_3 um nahezu 19 Proc. sinkt. Bei der Essigsäure beträgt von 6 bis zu 7111 mm Druck die Abnahme des Coefficienten c_3 schon 11 Proc., während die entsprechende Zunahme des specifischen Factors sich auf noch nicht 4 Proc. beläuft. Nur beim Aether scheint dieser Coefficient zufällig eine annähernde Constante zu sein, und solche Einzelfälle, deren es auch einige bezüglich der Coefficienten c_4 und c'_4 giebt, machen es erklärlich, wie man mittelst der Behauptung der alternativen Constanz dreier verschiedenartiger Quotienten (c_3, c_4, c'_4) bei unklarer Bezeichnung

der Grenzen, innerhalb welcher eine solche Constanz angenommen werden darf, ein „allgemeines“ Gesetz aussprechen konnte.

Bei den Formeln (4a) und (4b) macht es einen Unterschied, von welcher der beiden Siedetemperaturen man ausgeht, um die andere zu berechnen. Wenn nämlich diese Beziehung in irgend einem Falle zutreffend wäre, müsste eine bestimmte von den beiden Siedetemperaturen eine rationale Function zweiten Grades von der anderen und diese eine irrationale Function zweiten Grades von jener sein. Im Falle von Quecksilber und Wasser z. B. wäre nach Hrn. Young[1]) eine Gleichung zweiten Grades zu lösen, um aus einer gegebenen Temperatur des Quecksilbers die correspondirende des Wassers zu berechnen. Ueberdies gestatten es die Gesetze der Algebra hierbei nicht einmal, für jedes Flüssigkeitspaar bei einer Function zweiten Grades stehen zu bleiben. Wenn, wie Hr. Young nachzuweisen versucht hat, erst Benzol und Wasser, dann Wasser und Alkohol in einer Beziehung zweiten Grades zueinander stehen, so ist diejenige zwischen Benzol und Alkohol vom vierten Grade, und es kann damit nicht zugleich noch eine Beziehung zweiten Grades als zusammenbestehend vorausgesetzt werden. Nach der von Hrn. Young angegebenen Reihenfolge[2]) müsste die Siedetemperatur des Aethylacetats eine Function sechzehnten Grades von derjenigen des Methylalkohols sein etc. Aehnliches liesse sich in Beziehung auf die fünfte Formel der Hrn. Ramsay und Young sagen, nach welcher der Quotient der Spannungsgrössen $T.dp/dt$ zweier Stoffe in einer linearen, zwei voneinander unabhängige Constanten enthaltenden Beziehung zu der einen der beiden Temperaturen stehen soll. Eine sechste Formel stellte die drei ersten Glieder der Entwickelung des Temperaturquotienten T'/T in eine Reihe nach Potenzen von T dar und sollte für die mangelnde Genauigkeit der vierten Formel Abhülfe schaffen;

1) Young, Journ. of the Chem. Soc. **59.** p. 633.

2) Die Siedetemperaturen von Aethylacetat, Methylacetat, Benzol, Chlorkohlenstoff, Methylalkohol werden von Hrn. Young (Phil. Mag. **34.** p. 513) so aufeinander bezogen, als wenn jedes Glied dieser Reihe von dem unmittelbar folgenden eine rationale, von dem unmittelbar vorangehenden eine irrationale parabolische Function wäre.

für ihre eigenen praktischen Zwecke haben die Hrn. Ramsay und Young jedoch stets die graphische Interpolation sowie die Biot'sche Interpolationsformel vorgezogen. Jedenfalls lässt sich gegen diesen Ausdruck für den Temperaturquotienten T'/T einwenden, dass eine grössere Genauigkeit und Bequemlichkeit von der Darstellung des specifischen Factors $q = (t' - s')/(t - s)$ durch eine zwei- oder dreigliederige Interpolationsformel zu erwarten wäre.

6. Dem oben gegebenen Hinweis auf die algebraischen Widersprüche in den Ramsay-Young'schen Formulirungen kann etwas von seinem Gewicht genommen werden, indem man diese Ausdrücke nur aus dem Gesichtspunkt von Annäherungsformeln betrachtet. Gleichwie es zulässig ist, einander reciproke Grössen, z. B. specifisches Gewicht und specifisches Volumen, durch Interpolationsformeln darzustellen, welche beide Grössen als ganze Functionen einer und derselben dritten Veränderlichen, z. B. der Temperatur, ausdrücken, so braucht man überhaupt bei abgekürzten Verfahrungsarten unter Beobachtung der nöthigen Vorsicht sich nicht genau an die streng mathematischen Consequenzen zu halten, welche die Auffassung einer empirischen Beziehung als eines eigentlichen Gesetzes mit sich bringen würde. Stellt man also die Grösse c_4 der Ramsay-Young'schen Formel als einen Coefficienten von nur annähernder Constanz hin, so bleibt noch die Frage übrig, ob die Veränderlichkeit, die ihm anhaftet, grösser oder kleiner ist als diejenige des specifischen Factors in meinem Gesetze. Im letzteren Falle würde die Grösse c_4 zugleich ein Maass der Veränderlichkeit des specifischen Factors sein. Hr. Young hat nun in seiner Abhandlung von Ende 1892 zur Aufklärung über diese Frage eigentlich nichts gethan. Er hat sich ausschliesslich auf eigene Experimente berufen; die sorgfältigen Messungen Regnault's scheint er schon als antiquirt zu betrachten und die sich gleich den seinigen bis zum kritischen Punkt erstreckenden Dampfdruckbeobachtungen seiner Zeitgenossen völlig zu ignoriren. Nur diejenigen Siedetemperaturbestimmungen, bei denen das Thermometer in Baumwolle oder Asbest eingehüllt wurde, sollen nach dem Maassstab der Hrn. Ramsay und Young Werth haben.[1])

1) Ramsay u. Young, Journ. of the Chem. Soc. 47. p. 45.

Aber auch auf Grundlage des Young'schen Experimentenmaterials nimmt sich das Verfahren dieses Gelehrten zur Vergleichung beider Gesetze höchst seltsam aus. Von zwanzig untersuchten Stoffen, die er in seiner Polemik gegen die van der Waals'schen Aufstellungen über correspondirende Temperaturen u. dgl. *alle* zur Prüfung herbeizog, hat Hr. Young elf ausgewählt, deren Verhalten nicht einmal als typisch für die neun übrigen angesehen werden kann, unter denen z. B. der Propylalkohol beträchtlichere Abweichungen gegenüber dem durch die von Hrn. Young vertretene Formel angezeigten Gesetz aufweist. Wären aber die elf Stoffe auch so ausgewählt worden, dass sie alle zwanzig vertreten konnten, so wäre es doch nicht zulässig gewesen, aus ihnen nach Willkür elf Paare zu bilden. Denn aus elf Substanzen lassen sich 55 Paare bilden, die alsdann entweder alle, oder zu einem nach bestimmten und unverdächtigen Grundsätzen ausgewählten Theil zur Prüfung zu benutzen gewesen wären. Hätte aber auch Herr Young z. B. den Grundsatz angenommen und befolgt, die Siedetemperaturen von zehn Substanzen mit derjenigen einer bestimmten, sei es nun Wasser, Alkohol, Benzol oder Fluorbenzol, zu vergleichen, so würden seine Nachweisungen gleichwohl unzureichend geblieben sein, da seine 11 bezw. 20 Substanzen chemisch nicht genug Unterschiede darbieten.

In den weiter unten aufgeführten Tabellen glaube ich nun hinreichendes Vergleichungsmaterial herbeigezogen und in einwurfsfreier Weise bearbeitet zu haben. Ich habe nämlich zunächst die Siedetemperaturen von 15 chemisch und hinsichtlich des Grades ihrer Flüchtigkeit sehr verschiedenen Substanzen (Chlor, Schwefel, Stickstoff, Stickoxydul, Quecksilber, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Cyanchlorid, Methylchlorid, Aethyläther, Essigsäure, Essigäther, Propylalkohol, Aceton, Fluorbenzol) bei sehr verschiedenen Drucken den correspondirenden Siedetemperaturen des Wassers gegenübergestellt. Alsdann habe ich in denselben Tabellen daneben die Werthe berechnet, welche man einerseits dem specifischen Factor meines Gesetzes, andererseits den Coefficienten c_3 und c_4 der Ramsay-Young'schen Formeln geben muss, um aus den beiden Siedetemperaturen bei dem Drucke p_1 nebst derjenigen des Wassers bei dem Drucke p_2 diejenige der zweiten Sub-

stanz unter dem Drucke p_2 zu erhalten. Innerhalb engerer Temperaturintervalle erfahren, wie man sieht, die Grössen c_3 und c_4 nur geringe Aenderungen; dies ist aber, wie ich sogleich nachweisen werde, eine Consequenz meines Gesetzes. Steigt der Druck von p_1 auf p_2, so nimmt die Siedetemperatur des Wassers um $t - s$ und diejenige der anderen Flüssigkeit um $t' - s' = q(t - s)$ zu. Letztere Erhöhung lässt sich in zwei Theile zerlegen, einen, der zu $t - s$ in demselben Verhältniss steht, wie $t + 274$ zu $s + 274$, also, wenn wir dieses Verhältniss mit q_0 bezeichnen, in einen Bestandtheil $q_0(t - s)$ und in einen zweiten, der unter Umständen auch negativ sein kann und welcher durch $(q - q_0)(t - s)$ ausgedrückt wird. Von diesem zweiten Bestandtheil allein rührt die Veränderung des Temperaturquotienten $(274 + t')/(274 + t)$ her; denn wenn dieser Bestandtheil 0 wäre, würden, wie leicht ersichtlich, die Temperaturen selbst gleich ihren Veränderungen sich stets wie q_0 zu 1 verhalten. Man hat also die Gleichung

$$c_3(t' - s') = c_4(t - s) = \frac{(q - q_0)(t - s)}{274 + t},$$

aus welcher sich die auch praktisch zur Berechnung der Coefficienten c_3 und c_4 besonders geeigneten Ausdrücke

$$c_4 = \frac{q - q_0}{274 + t}, \quad c_3 = \frac{q - q_0}{q(274 + t)} = \frac{c_4}{q}$$

ergeben.

Mit Hülfe dieser Ausdrücke lässt sich nun ohne Mühe folgern, dass, wenn der specifische Factor q nicht abnimmt, die Coefficienten c_3 und c_4 sich nicht rascher als im umgekehrten Verhältniss der absoluten Temperatur ändern; wo dagegen q abnimmt (z. B. beim Methylalkohol), werden sie noch rascher abnehmen; dasselbe gilt, wenn sie, wie beim Propylalkohol, negativ sind, und q zunimmt. Der gewöhnliche Fall ist zwar der, dass der specifische Factor q, wenn er grösser als q_0 ist, mit steigender Temperatur etwas zunimmt und im entgegengesetzten Falle abnimmt, was zur Folge hat, dass die c langsamer abnehmen, als im umgekehrten Verhältniss der absoluten Temperatur, oder wohl gar, wie beim Stickoxydul, etwas zunehmen; ganz zufällig ist es, wenn sich das Anwachsen von q bei einzelnen Stoffen und in gewissen

Druckintervallen so gestaltet, dass eines der c weder merklich zu- noch abnimmt.

Die meist zutreffende, aber nicht ausnahmslose Regel, dass der specifische Factor mit sinkender Temperatur ab- oder zunimmt, je nachdem er grösser oder kleiner als q_0 ist, erklärt sich aus der Natur der Beziehung, welche zwischen Temperatur und Dampfspannung besteht. Dies lässt sich auf folgende Weise erläutern. Wenn man in der Dupré'schen Dampfspannungsformel

$$\log \frac{p_2}{p_1} = 0{,}22 \times \int_{t_1}^{t_2} \frac{\lambda \mu}{T^2} dt,$$

in welcher λ die Verdampfungswärme und μ die Gewichtsmenge des Dampfes im Verhältniss zu derjenigen eines entsprechenden Volumens Wasserstoffgas [1]) von gleicher Temperatur und Spannung bezeichnet, für die zusammengesetzte Grösse $\lambda \mu$ einen nach positiven oder nach negativen Potenzen der absoluten Temperatur $T = 274 + t$ geordneten Ausdruck einsetzt und sodann die Integration ausführt, so ergiebt sich, wie auch schon von Dupré und Anderen verschiedentlich gezeigt worden, für die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur eine Function, welche vermöge ihrer analytischen Constitution bei allen Dämpfen ihren Nullpunkt bei $P = 0$ hat, sodass also der absolute Nullpunkt die correspondirenden Temperaturen aller Substanzen für Nulldruck in sich vereinigt. Hieraus folgt weiter, dass der Quotient $(274 + s')/(274 + s) = q_0$ auch als ein specifischer Factor betrachtet werden kann, nämlich als der mittlere specifische Factor zwischen -274^0 und der Normalsiedetemperatur, sodass er zugleich einen Grenz-

1) Dupré bezieht in seiner „Théorie mécanique de la chaleur" (p. 97) die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes auf Luft als Einheit. Ich hielt es jedoch für erforderlich, mit Rücksicht auf die fortgeschritteneren Gewohnheiten der heutigen Physik und Chemie die Fassung seiner Formel etwas abzuändern. Da die Compressibilität und Ausdehnung des Wasserstoffes bei allen bisher untersuchten Drucken und Temperaturen durch das Gesetz des Zwischenvolumens bestimmt wird, so muss als ein entsprechendes Volumen Wasserstoffgas dasjenige angesehen werden, welches, nach Abzug des eigenen Volumens der Wasserstoffmolecüle, halb soviel beträgt wie die Differenz zwischen Dampf- und Flüssigkeitsvolumen.

werth für die Abnahme bezw. Zunahme des mittleren specifischen Factors mit sinkender Temperatur vorstellt. Es muss sich also, abgesehen von den Fällen, wo der specifische Factor als Function der Temperatur irgendwo ein Maximum oder Minimum hat, sein Steigen oder Sinken nach seinem Grösser- oder Kleinersein in Vergleichung mit q_0 richten.

7. Nach den vorstehenden Auseinandersetzungen wird der mathematisch gebildete Leser auch leicht gewahr werden, dass die Coefficienten c_3 und c_4 in ihrem Werthe um so mehr durch Beobachtungsfehler beeinflusst werden, je kleiner der Bestandtheil $q - q_0$ im Verhältniss zum ganzen q ist; ein Beobachtungsfehler, welcher den specifischen Factor um ein Procent seines wahren Werthes vergrössert, vermehrt jeden der Coefficienten c_3 und c_4 um ungefähr $q/(q - q_0)$ Procente. Es können daher zur Vergleichung der Ramsay-Young'schen Formel mit meinem Gesetz nicht solche Substanzpaare Anwendung finden, für welche die Differenz $q - q_0$ sehr klein ist gegenüber q, z. B. Wasser und Aethylalkohol. Der Methylalkohol ist noch weniger zu solchen Prüfungen geeignet, und da überdies die Angaben der verschiedenen Beobachter über seine Siedetemperaturen erhebliche Abweichungen zeigen, so habe ich ihn bei der Ausarbeitung der unten folgenden Vergleichungstabellen ebenfalls ausser dem Spiele gelassen.

Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass, wenn die Hrn. Ramsay und Young etwa auf Grund ihrer eigenen Beobachtungen am Methyl- und Aethylalkohol[1]) und am Wasser eine Vergleichung ihrer und meiner Formulirung unter Ignorirung des Einflusses der Beobachtungsfehler vornehmen wollten, dies ohne Rechenfehler nicht zu ihrem Vortheil gereichen könnte. Für andere Stoffe habe ich die von ihnen gemachten Angaben über Siedetemperaturen und Dampfdrucke in den von mir ausgearbeiteten Vergleichungstabellen zum Theil mitberücksichtigt, nicht weil mir ihr Beobachtungsmaterial besonders zuverlässig erschien, sondern um noch hervorheben zu können, dass auch aus ihren eignen Experimenten, dieselben mögen als gut oder minderwerthig angesehen werden, nichts

1) Ramsay u. Young, Phil. Tr. 177. Part. I, p. 126. Für Methylalkohol l. c. 178 A. p. 315, 326.

zu Gunsten ihrer Formulirung des Correspondenzgesetzes und zu Ungunsten der meinigen gefolgert werden kann. Was insbesondere die Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes betrifft, so habe ich die bekannten Regnault'schen Tabellen den Ramsay-Young'schen[1]) vorgezogen; oberhalb 28 Atmosphären aber, wo Regnault keine Beobachtungen mehr angestellt, habe ich aus den Ramsay-Young'schen Angaben und denen der andern Experimentatoren[2]) Durchschnitte genommen und alsdann mittels der bekannten empirischen Formel

$$\log p = a + \frac{bt}{t+c} = a + b - \frac{bc}{t+c}$$

interpolirt, um zu jedem Drucke die entsprechende Temperatur berechnen zu können.

Um auch die Temperaturen des gesättigten Wasserdampfes bei Spannungen unter 4,6 mm, wo Regnault nur Eisdämpfe beobachtet hat, mit den correspondirenden Temperaturen anderer Dämpfe in Beziehung setzen zu können, habe ich wegen mangelnden Experimentenmaterials zu einer zu demselben Zwecke schon früher gebrauchten rationellen Formel meine Zuflucht genommen. Diese Formel, welche die Berechnung *niedriger* Dampfspannungen bei jeder Temperatur und für jede Substanz ermöglicht, sofern nur eine Dampfspannung bei einer bestimmten Temperatur und ausserdem die specifische Wärme der Flüssigkeit nebst der latenten und specifischen Wärme sowie der Dichtigkeit ihres Dampfes bekannt sind, ist zuerst, jedoch in nicht ganz correcter Weise, von Hrn. Raoul Pictet angegeben worden.[3]) Später haben andere Gelehrte durch Verbindung der oben erwähnten Dupré'schen Formel mit einer Formel von Rankine

$$\lambda_t = \lambda_0 - (c - k)t,$$

in der c die specifische Wärme der Flüssigkeit und k diejenige des Dampfes bei constantem Druck bezeichnet, richtigere Beziehungen abgeleitet und auf den überkälteten Wasserdampf

1) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **183**. A. p. 112.

2) Battelli, Journ. de phys. 1891. p. 132. — Cailletet u. Colardeau, Ann. chim. phys. **25**. p. 527. 1892.

3) Pictet, Ann. chim. phys. **13**. p. 171, 205. 1878; Compt. rend. **90**. p. 1070.

angewendet.[1]) Die ursprüngliche Ableitungsart scheint jedoch als die directere den Vorzug zu verdienen, vorausgesetzt dass man auf den Pictet'schen Cyclus, da derselbe kein sogenannter Carnot'scher Cyclus ist, statt des nur annäherungsweise geltenden Satzes vom ökonomischen Coefficienten die genauere, für jeden umkehrbaren Cyklus brauchbare thermodynamische Gleichung

$$\int \frac{d\,Q}{T} = 0$$

anwendet. Die Details der Berechnung würden hier zuviel Raum einnehmen; ich verweise deshalb zur Orientirung auf die citirten Abhandlungen und bemerke dazu nur, dass ich für Wasserdampf

$$\lambda_t = 595 - 0{,}57\,t + 0{,}00015\,t^2,$$
$$k_t = 0{,}43 + 0{,}0003\,t$$

gesetzt habe und so zu der nur auf niedrige Dampfdrucke anwendbaren Formel

$$\log p = 26{,}1511594 - \frac{3016{,}1265}{t + 274} - 5{,}9407262\,.\log\,(t + 274)$$
$$+ 0{,}000593382\,t$$

gelangt bin.

Für höhere Drucke würde diese Formel, welche bei 100° 577 statt 760 mm gibt, noch einer Modification durch Rücksichtnahme auf die innere Ausdehnungswärme des Wasserdampfes und auf dessen Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze bedürfen. Zwischen 0° und 35° habe ich sie mit den Regnault'schen Beobachtungen übereinstimmend gefunden und alsdann für Temperaturen unter 0° die nachfolgende Tabelle berechnet.

Zwischen 0° und 228° habe ich zur Ermittlung der Wassersiedetemperaturen die Tabellen von Regnault benutzt. Oberhalb 228° habe ich mittelst der oben erwähnten Interpolationsformel, in welcher $a + b = 8{,}5239737$, $c = 296{,}8289$ und $\log b\,c = 3{,}3452336$ zu setzen waren, eine Tabelle berechnet, die ich hier im Auszuge wiedergebe, damit der Leser sich desto leichter von der Richtigkeit der Zahlen für die Wassersiedetemperaturen in den Vergleichungstabellen überzeugen kann.

---

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 17. p. 197 f. 1882.

A. Spannkraft der Dämpfe aus überkältetem Wasser.

t	p	Δp	t	p	Δp
− 75°	0,0020 mm	0,0021 mm	− 23°	0,7333 mm	0,0671 mm
− 70	0,0040	0,0039	− 22	0,8004	0,0726
− 65	0,0079	0,0071	− 21	0,8730	0,0783
− 60	0,0150	0,0127	− 20	0,9513	0,0847
− 55	0,0277	0,0218	− 19	1,0360	0,0913
− 50	0,0495	0,0385	− 18	1,1273	0,0985
− 45	0,0880	0,0576	− 17	1,2258	0,1061
− 40	0,1456	0,0157	− 16	1,3319	0,1143
− 39	0,1613	0,0172	− 15	1,4462	0,1230
− 38	0,1785	0,0189	− 14	1,5692	0,1322
− 37	0,1973	0,0206	− 13	1,7014	0,1421
− 36	0,2180	0,0226	− 12	1,8435	0,1526
− 35	0,2406	0,0247	− 11	1,9961	0,1637
− 34	0,2652	0,0269	− 10	2,1598	0,1756
− 33	0,2922	0,0294	− 9	2,3355	0,1882
− 32	0,3215	0,0320	− 8	2,5237	0,2016
− 31	0,3536	0,0349	− 7	2,7253	0,2158
− 30	0,3885	0,0380	− 6	2,9411	0,2309
− 29	0,4265	0,0412	− 5	3,1720	0,2469
− 28	0,4677	0,0448	− 4	3,4189	0,2638
− 27	0,5126	0,0487	− 3	3,6827	0,2816
− 26	0,5613	0,0528	− 2	3,9643	0,3007
− 25	0,6140	0,0572	− 1	4,2650	0,3206
− 24	0,6713	0,0620	0	4,5855	0,3419

B. Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes von 227—365°.

t	p	Δp	t	p	Δp
227°	19808,8 mm	370,8 mm	253°	31386,8 mm	532,9 mm
228	20179,6	376,3	254	31919,6	539,9
229	20555,9	381,8	255	32459,6	547,1
230	20937,7	387,5	256	33006,7	554,3
231	21325,2	393,1	257	33560,9	561,4
232	21718,2	398,8	258	34122,3	568,9
233	22117,0	404,6	259	34691,2	576,2
234	22521,7	410,4	260	35267,4	583,7
235	22932,1	416,4	261	35851,1	591,2
236	23348,5	422,3	262	36442,4	598,7
237	23770,7	428,3	263	37041,1	606,4
238	24199,1	434,4	264	37647,5	614,2
239	24633,4	440,5	265	38261,7	621,9
240	25074,0	446,7	266	38883,6	629,8
241	25520,7	453,0	267	39513,4	637,7
242	25973,7	459,3	268	40151,1	645,6
243	26432,9	465,7	269	40796,8	653,7
244	26898,6	472,1	270	41450,5	661,9
245	27370,7	478,6	271	42112,3	670,0
246	27849,3	485,3	272	42782,4	678,3
247	28334,6	491,7	273	43460,6	686,7
248	28826,3	498,5	274	44147,3	694,9
249	29324,8	505,2	275	44842,2	703,5
250	29830,0	512,0	276	45545,7	711,9
251	30342,0	518,9	277	46257,6	720,6
252	30860,9	525,9	278	46978,2	729,2

t	p	Δp	t	p	Δp
279°	47707,4 mm	738,0 mm	297°	62394,5 mm	907,3 mm
280	48445,4	746,8	298	63301,7	917,2
281	49192,1	755,6	299	64218,9	927,3
282	49947,8	764,6	300	65146,2	4791,7
283	50712,4	773,5	305	69937,9	5056,4
284	51485,9	782,7	310	74994,3	5330,3
285	52268,6	791,8	315	80324,6	5613,4
286	53060,5	801,0	320	85938,0	5905,8
287	53861,4	810,3	325	91843,8	6207,7
288	54671,8	819,6	330	98051,5	6518,8
289	55491,4	829,1	335	104570,3	6839,9
290	56320,5	838,6	340	111410,2	7169,9
291	57159,2	848,2	345	118580,1	7509,9
292	58007,4	857,9	350	126090,1	7858,6
293	58865,3	867,5	355	133948,7	8218,2
294	59732,7	877,4	360	142166,9	8586,4
295	60610,1	887,2	365	150753,3	
296	61497,4	897,1			

8. Für die andern Stoffe habe ich keine interpolirten, sondern unmittelbar beobachtete Positionen aus den Experimenten der verschiedenen Beobachter ausgezogen, um Fehlerquellen möglichst zu vermeiden. Vereinzelte Ausnahmen von diesem Grundsatz, die nicht zu umgehen waren, habe ich in den Anmerkungen zu den nachstehenden Vergleichungstabellen stets namhaft gemacht.

C. Correspondirende Siedetemperaturen von Chlor[1] und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = -33{,}6°$, $q_0 = 0{,}6428$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
37,5 mm	— 88°	33,04	0,812	0,000680	0,000553
100	— 73	51,69	0,816	0,000651	0,000531
236	— 58	70,29	0,821	0,000631	0,000518
365	— 49,5	80,71	0,824	0,000621	0,000512
2024	— 9,5	129,90	0,806	0,000501	0,000404
2781	0	140,82	0,823	0,000528	0,000435
5162	+ 20,85	164,13	0,849	0,000554	0,000471
8276	38,72	184,06	0,860	0,000552	0,000475
8740	40	186,49	0,851	0,000531	0,000452
21584	80	231,66	0,883	0,000504	0,000435
38608	110	265,56	0,867	0,000479	0,000415
71060	146	306,13	0,871	0,000452	0,000394

1) Knietsch, Ann. Chem. Pharm. **259**. p. 104. 108. 110. 1890.

D. Schwefel[1]) und Wasser.

$p_1 = 763{,}04$ mm, $s = 100{,}11°$, $s' = 447{,}71°$, $q_0 = 1{,}929$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
7,28 mm	235,70°	6,58°	2,267	0,000531	0,001204
18,68	271,10	21,16	2,237	0,000466	0,001043
36,23	298,00	32,43	2,212	0,000417	0,000923
257,03	387,64	72,27	2,158	0,000306	0,000661
467,45	418,70	86,96	2,206	0,000347	0,000766
2423,73	529,74	136,01	2,285	0,000382	0,000868
3273,29	554,03	146,68	2,283	0,000369	0,000841

Die Vergleichung der correspondirenden Siedetemperaturen des Schwefels und Wassers gibt Veranlassung, einige auch für die physikalische und chemische Technik interessante Fragen dabei zu erörtern. Die Siedetemperatur des Schwefels gehört zu den für die Messung hoher Temperaturen wichtigen physikalischen Constanten; auch ist der Dampf des siedenden Schwefels sehr geeignet, constante Temperaturen in der Nähe von 447° zu erhalten. Man legt daher Werth darauf, seinen Normalsiedepunkt sowie die Abhängigkeit seiner Siedetemperatur vom Druck möglichst genau zu kennen. Nun hat Regnault durch Interpolation für die Siedetemperatur des Schwefels bei 760 mm Druck 448,4° gefunden, während die bei 680 und 763 mm unmittelbar beobachteten Siedepunkte 447,5° ergeben, wenn sie auf 760 mm reducirt werden. In meiner Constantentabelle[2]) hatte ich den interpolirten Siedepunkt bevorzugt und dazu einen specifischen Factor = 2,2924 berechnet. Beide Constanten konnten infolge Mitberücksichtigung der mit vergrössernden Experimentalfehlern behafteten Siedetemperaturen bei 1309 und 1870 mm Druck ein wenig zu gross ausgefallen sein. Inzwischen hat Hr. J. M. Crafts mittels Wasserstoffthermometers den Normalsiedepunkt des Schwefels gemessen und ihn gleichfalls 1° niedriger gefunden[3]) als den von Regnault durch Interpolation ermittelten.

Eine Temperaturbestimmung mittelst des Wasserstoffthermometers hat weit mehr Werth als diejenige mit irgend einem andern Gasthermometer; denn das Wasserstoffgas zeigt ein viel regelmässigeres Verhalten in Beziehung auf Ausdehnung und Compressibilität, als alle andern Gase, und muss

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 532, 527. 1862.
2) Dühring, Neue Grundgesetze etc., erste Folge, p. 83.
3) Crafts, Report of the Brit. Assoc. p. 317. 1882.

daher bis jetzt als die vollkommenste thermometrische Substanz angesehen werden. Regnault, der in dem von den andern Gasen abweichenden Verhalten des Wasserstoffs zum Mariotte'schen Gesetz noch eine besondere Irregularität zu erblicken glaubte, hatte das Wasserstoffgasthermometer nur gelegentlich einmal, neben dem Luftthermometer, zur Bestimmung der Siedetemperatur des verflüssigten Stickoxyduls (— 87,7°)[1]) angewendet; erst nach Erkenntniss des für die Gasgesetze typischen Charakters des Wasserstoffgases und besonders seit den thermometrischen Untersuchungen von J. M. Crafts sind die theoretischen und technischen Vorzüge dieses Instruments mehr zur Anerkennung gelangt. Es hat seitdem namentlich bei der Messung der allertiefsten Temperaturen Verwendung gefunden und ist schliesslich sogar auf internationalen Conferenzen als Fundamentalthermometer anerkannt worden. Dessenungeachtet haben aber danach Gelehrte, die nicht nur das Luftthermometer, sondern dieses sogar nach dem von Regnault verworfenen *volumetrischen* statt des *manometrischen* Princips als Fundamentalmaass benutzten, darauf Anspruch gemacht, zu dreissigmal genaueren Resultaten, als den von Regnault erreichten, gelangt zu sein.

Es wollen nämlich die Hrn. Callendar und Griffiths[2])

1) Regnault, Pogg. Ann. **77.** p. 108.

2) Callendar u. Griffiths, Philos. Trans., **182** A. p. 119—157. Beide Gelehrte behaupten ausdrücklich, dass ihr Schwefelsiedepunkt, obwohl um nahezu drei Grade niedriger als der von Regnault beobachtete, dennoch bis auf den zehnten Theil eines Grades genau sein müsse. Dasselbe Maass von Genauigkeit schreiben sie aber auch ihren Schmelzpunktsbestimmungen in der Nähe von 1000° zu, obwohl bei so hohen Temperaturen die Feststellungen bisher stets um 20—50° unsicher gewesen sind. Von der Bedenklichkeit ihres dabei zur Anwendung gelangten Princips, eine Interpolationsformel für die functionelle Beziehung zwischen dem electrischen Leitungswiderstand eines Platindrahts und der Temperatur als *Extrapolationsformel* zu gebrauchen, werde ich hier nicht weitläufig reden. Dagegen möchte ich noch an den Umstand erinnern, dass für die Genauigkeit der Temperaturbestimmungen die Empfindlichkeit der Thermometer bekanntlich nicht allein entscheidend ist. Insbesondere bei der Messung von Siedetemperaturen kommt es vor allem auf chemische Reinheit der betreffenden Substanzen und sodann auf die richtige Anbringung der Thermometer an, und diese Vorbedingungen vermag selbst der Sachkundige nur mit grosser Schwierigkeit und selten ganz vollkommen zu erfüllen.

die Siedetemperatur des Schwefels neuerdings noch um weitere drei Grade niedriger gefunden haben. Diese Differenz erklärt sich aber zum Theil daraus, dass sie die Abnahme des Ausdehnungscoefficienten der Luft mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichtigkeit nicht hinreichend in Anschlag gebracht haben; zur Feststellung der hierdurch erforderlichen Correctur müsste ihr „Normalluftthermometer" mit dem wahren Grundmaass, dem Wasserstoffthermometer verglichen werden. Die Differenz zwischen beiden würde sich alsdann wohl nicht zu 3°, sondern nur zu 1—2° ergeben; aber die ein oder zwei Grade, um welche der Callendar'sche Schwefelsiedepunkt selbst nach Vornahme der nöthigen Correcturen hinter dem von Regnault beobachteten noch zurückbleiben dürfte, können Angesichts des Umstandes, dass der letztere überdies von einer Anzahl anderer Chemiker (Bennett[1]), Berthelot, Crafts) bestätigt worden, sehr wohl als Beobachtungsfehler auf Seiten der Hrn. Callendar und Griffiths aufgefasst werden. Demgemäss dürfte es für Experimentatoren, welche mittels des Siededrucks des Schwefels bestimmte Temperaturen herstellen oder messen, oder Thermometer dabei graduiren wollen, am räthlichsten sein, von der Formel

$$t' = 447{,}5^0 - 2{,}25\,(100 - t)$$

Gebrauch zu machen.

E. Stickstoff[2]) und Wasser.

$p_1 = 60$ mm, $s = 41{,}67°$, $s' = -214°$, $q_0 = 0{,}19$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
4 mm	− 225°	− 1,88°	0,253	0,000910	0,000230
760	− 194,4	+ 100,00	0,336	0,001161	0,000390
12800	− 160,5	204,41	0,329	0,000884	0,000291
23287	− 148,2	235,85	0,339	0,000861	0,000292
26250	− 146	242,60	0,338	0,000848	0,000287

Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen manometrischen Angaben Olszewski's, sowie die weiter unten folgenden Faraday's, Hannay's und Sajontschewski's waren noch nicht mit Rücksicht auf die Abweichungen der als Manometer dienenden comprimirten Luft (bez. Wasserstoffgas) vom Mariotte'schen Gesetz corrigirt, weshalb ich auf Grund der

1) Bennett, Beibl. **2.** p. 485. 1878.
2) Olszewski, Compt. rend. **99.** p. 133; **100.** p. 350.

Regnault'schen und Amagat'schen Daten [1]) diese Correctur hier vorgenommen habe.

F. Stickoxydul [2]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = -90°$, $q_0 = 0{,}492$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
2394 mm	− 70°	135,58°	0,562	0,000305	0,000171
3838	− 60	152,60	0,570	0,000322	0,000184
6840	− 46	175,77	0,581	0,000341	0,000198
10024	− 34	192,75	0,604	0,000397	0,000239
16336	− 22,41	216,72	0,579	0,000306	0,000177
22932	− 8,24	235,00	0,605	0,000367	0,000222
27562	− 0,11	245,40	0,618	0,000393	0,000243
39900	+ 17,90	267,61	0,644	0,000435	0,000280
58854	35,74	292,99	0,652	0,000432	0,000281

G. Quecksilber und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 357°$, $q_0 = 1{,}687$.

a) Nach Regnault [3]):

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
74,1 mm	251,08°	45,72°	1,951	0,000424	0,000827
78,1	252,60	46,75	1,961	0,000435	0,000852
85,1	255,45	48,45	1,970	0,000445	0,000876
4613,83	475,73	159,68	1,989	0,000350	0,000697
7316,68	511,67	178,66	1,966	0,000313	0,000616
6990,08	508,53	176,70	1,976	0,000324	0,000640
5966,18	499,88	170,03	2,040	0,000390	0,000795

b) Nach H. Hertz [4]):

0,16	89,4	−39,08	1,924	0,000524	0,001008
0,71	117,0	−23,37	1,945	0,000530	0,001030
3,49	154,2	− 3,72	1,955	0,000507	0,000991
5,52	165,8	+ 2,57	1,962	0,000507	0,000995
8,20	177,4	8,33	1,959	0,000492	0,000964
11,04	184,7	12,83	1,977	0,000510	0,001008
12,89	190,4	15,23	1,965	0,000490	0,000962
20,35	203,0	22,57	1,988	0,000511	0,001017
22,58	206,9	24,30	1,983	0,000500	0,000991

c) Nach Ramsay und Young [5]):

1,58	131,8	−13,92	1,977	0,000564	0,001115
9,85	183,7	+11,09	1,949	0,000472	0,000919
9,94	183,8	11,23	1,951	0,000474	0,000925
34,4	222,15	31,51	1,969	0,000468	0,000922
51,85	236,9	38,93	1,967	0,000454	0,000893

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 548. — Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29.** p. 107.

2) Bis zu 10 024 mm nach Pictet, l. c. (5) **13.** p. 209, 213 (graphisch interpolirt). Sonst nach Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 630.

3) Regnault, l. c. p. 516.

4) H. Hertz, Wied. Ann. **17.** p. 197. 1882.

5) Journ. of the Chem. Soc. **49.** p. 44, 48; **55.** p. 526; **59.** p. 632.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
96,89 mm	260°	51,05°	1,982	0,000457	0,000905
124,35	270,3	56,19	1,979	0,000446	0,000884
124,56	270	56,22	1,987	0,000457	0,000909
157,15	280,2	61,18	1,978	0,000439	0,000869
2896,9	443,15	142,27	2,038	0,000414	0,000844
2904,5	444,15	142,36	2,057	0,000432	0,000889

H. Kohlensäure[1]) und Wasser.

$p_1 = 3983$ mm, $s = 154°$, $s' = 58°$, $q_0 = -0{,}5047$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
869 mm	− 79,52°	103,79°	0,429	− 0,000471	− 0,000202
1037	− 77,29	108,92	0,428	− 0,000469	− 0,000201
1737	− 70,62	124,87	0,433	− 0,000414	− 0,000179
2739	− 63,95	140,28	0,434	− 0,000396	− 0,000172
5841	− 48,93	169,16	0,598	+ 0,000349	+ 0,000209
9453	− 36,70	190,05	0,591	0,000314	0,000186
12904	− 25,82	204,81	0,631	0,000417	0,000264
18708	− 13,81	223,89	0,632	0,000405	0,000256
20742	− 9,67	229,49	0,640	0,000420	0,000269
24157	− 4,04	237,90	0,643	0,000421	0,000270
26068	0	242,21	0,658	0,000450	0,000296
30400	+ 6	251,11	0,659	0,000446	0,000294
38000	15,	264,57	0,660	0,000437	0,000289
55404	31,35	288,89	0,664	0,000427	0,000284

Der Normalsiedepunkt der flüssigen Kohlensäure ist von Regnault zu $-78{,}2°$ angegeben worden[2]) und hatte ich dazu in meiner Constantentafel[3]) den specifischen Factor 0,5221 berechnet. Später habe ich jedoch gefunden, dass noch niemand flüssige Kohlensäure unter ihren normalen Gefrierpunkt ($-58°$) bis auf die (wahrscheinlich bei $-91°$ liegende) Temperatur, wo der Druck ihres Dampfes 760 mm betragen würde, abgekühlt hat, und dass jene Angabe Regnault's nicht unmittelbar auf seine Experimente, sondern auf zwei Hypothesen gegründet ist. Davon war eine die Voraussetzung Regnault's, dass die zu einem gegebenen Dampfdruck gehörige Temperatur stets dieselbe sei, gleichviel, ob sich der Dampf mit flüssiger oder fester Materie in Berührung befinde. Da diese Annahme

1) Faraday, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **2.** p. 210. 1848. Zwischen 12 und 25 m Druck nach Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 621, 623. Für höhere Drucke nach Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29.** p. 136 (graphisch interpolirt).

2) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 658. 1862.

3) Tabelle der specifischen Factoren in den „Neuen Grundgesetzen" (1. Folge, p. 82).

heutzutage widerlegt ist, so kann auch die Temperatur, bei welcher der Dampf der festen Kohlensäure 1 Atm. Spannung hat, nicht mit der Siedetemperatur der flüssigen Kohlensäure identificirt werden. Allein auch die Festsetzung der ersteren Temperatur zu $-8{,}2^0$ beruht bei Regnault schon auf hypothetischer Grundlage; seine zweite Voraussetzung, dass die Temperatur der an freier Luft verdampfenden festen (schneeartigen) Kohlensäure immer ein und dieselbe und dabei identisch mit derjenigen sei, bei welcher der Druck ihres gesättigten Dampfes dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält, hat bis jetzt wenigstens keine Bestätigung erfahren. Der sogenannte Siedepunkt der festen Kohlensäure könnte sehr wohl noch drei bis vier Grade unter $-78{,}2^0$ liegen. Für die flüssige hat der sich aus meinem Siedegesetz ergebende Normalsiedepunkt von -91^0 vorläufig nur eine hypothetische Bedeutung, und habe ich daher in der obigen Tabelle die mit der Schmelztemperatur zusammenfallende Siedetemperatur bei 5,24 Atm. zum Ausgangspunkt genommen. Die Wahl des Schmelzpunktes hat überdies noch den Vortheil, eine Confusion der sich aus den verschiedenen Aggregatzuständen ergebenden verschiedenartigen Gesetzmässigkeiten im Gange sowohl der specifischen Factoren als der Coefficienten c_3 und c_4 zu vermeiden.

Auch die oben für den Stickstoff gegebene, sowie die weiter unten für das Cyanchlorid folgende Tabelle enthalten Dampfspannungen sowohl für feste als auch für flüssige Substanz, und ist der vom Normalsiedepunkt abweichende Ausgangssiedepunkt zur Vermeidung von Confusionen gleichfalls in Uebereinstimmung mit dem Erstarrungspunkt von mir gewählt worden. Bei der Kohlensäure und beim Cyanchlorid musste der zur Schmelztemperatur passende Siededruck erst durch Interpolation bestimmt werden, und fand ich bei letzterer Substanz es nöthig, eine der Regnault'schen Positionen, nämlich 330 mm bei $-6{,}06^0$, als nicht in den regelmässigen Gang der übrigen passend, beim Interpoliren unberücksichtigt zu lassen.

I. Schwefelkohlenstoff[1]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 46{,}2°$, $q_0 = 0{,}856$.

p_1	t'	t	q	c_3	c_4
59,55 mm	− 15,73°	41,53°	1,059	0,000608	0,000644
127,16	0	56,66	1,066	0,000595	0,000634
355,27	+ 24,48	80,04	1,088	0,000606	0,000656
1399,52	66,38	118,01	1,120	0,000602	0,000674
3458,14	101,98	148,70	1,145	0,000597	0,000684
5629,55	124,51	167,64	1,158	0,000590	0,000683
7080,23	136,19	177,24	1,165	0,000586	0,000684
11341,9	160	198,56	1,155	0,000547	0,000632
15064,1	180	212,55	1,189	0,000578	0,000687
19669,1	200	226,60	1,215	0,000590	0,000717
26124,6	220	242,33	1,221	0,000579	0,000707
34165,4	240	258,08	1,226	0,000567	0,000695
45722,5	260	276,25	1,213	0,000535	0,000648
50182	262,8	282,31	1,188	0,000502	0,000597
55302	273	288,77	1,201	0,000511	0,000614

Soviel mir bekannt, hat Hannay für die Dampfdrucke, ebenso wie Pictet, Sajontschewski und Amagat, nur graphisch interpolirte Zahlen veröffentlicht. Dieselben bedurften noch einer Correctur mit Rücksicht auf die Abweichungen des als Manometer dienenden Wasserstoffgases vom Mariotte'schen Gesetz.[2]) Die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen corrigirten Werthe habe ich mittels der Formel $p_2 = 760 \,.\, H/(1{,}0006 - 0{,}0006\, H)$ berechnet, in der H die von Hannay angegebene Atmosphärenzahl bezeichnet.

J. Cyanchlorid[3]) und Wasser.

$p_1 = 329{,}51$ mm, $s = 78{,}20°$, $s' = -7{,}05°$, $q_0 = 0{,}758$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
58,62 mm	− 32,69°	41,23°	0,693	− 0,000295	− 0,000204
66,16	− 30,65	43,53	0,681	− 0,000357	− 0,000243
101,71	− 24,70	52,03	0,675	− 0,000379	− 0,000256
162,96	− 17,89	61,97	0,668	− 0,000401	− 0,000268
250,67	− 11,41	71,69	0,669	− 0,000383	− 0,000256
449,48	0,00	85,95	0,910	+ 0,000464	+ 0,000422
519,73	+ 3,40	89,71	0,908	0,000454	0,000412
543,36	4,44	90,88	0,906	0,000447	0,000405
766,36	12,88	100,23	0,905	0,000433	0,000392
2171,69	42,75	132,26	0,921	0,000436	0,000402
5000,28	70,89	162,86	0,921	0,000404	0,000372

1) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 394, 396, 398, 371. Ueber 10 m Druck nach Hannay, Proc. Roy. Soc. **33.** p. 315. Oberhalb 50 m Druck nach Battelli, Ann. chim. phys. (6) **29.** p. 257.

2) Hannay, Proc. Roy. Soc. **33.** p. 298. 1882.

3) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 483.

K. Methylchlorid[1]) und Wasser.

$p_1 = 785{,}3$ mm, $s = 100{,}92°$, $s' = -22{,}95°$, $q_0 = 0{,}6696$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
585,67 mm	− 29,70°	92,88°	0,839	0,000551	0,000462
1265,33	− 11,12	114,90	0,846	0,000535	0,000454
1614,33	− 4,39	122,52	0,859	0,000557	0,000478
2742,84	+ 10,78	140,33	0,856	0,000526	0,000450
3967,76	23,09	153,86	0,870	0,000537	0,000467
5653,65	34,8	167,82	0,863	0,000508	0,000438
6650	40	174,57	0,855	0,000483	0,000412
16834	80	218,29	0,874	0,000476	0,000415
31160	110	252,57	0,877	0,000448	0,000393
54720	141	288,06	0,876	0,000419	0,000367

L. Aether[2]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 34{,}5°$, $q_0 = 0{,}825$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
74,39 mm	−18,33°	45,80°	0,975	0,000481	0,000469
181,70	− 0,08	64,37	0,971	0,000444	0,000431
1680,42	+58,73	123,80	1,018	0,000477	0,000485
2668,68	75,05	139,36	1,030	0,000482	0,000497
3819,72	89,04	152,42	1,041	0,000486	0,000506
4589,86	96,92	159,48	1,050	0,000494	0,000518
7084,53	115,94	177,27	1,054	0,000482	0,000508
9188	130,20	188,75	1,078	0,000507	0,000547
15316	158,85	213,40	1,097	0,000508	0,000557
18536	171,40	223,39	1,109	0,000515	0,000572
22452	183,15	233,83	1,111	0,000507	0,000563
25383	192,25	240,69	1,121	0,000513	0,000576
27184	197,00	244,61	1,124	0,000513	0,000576

M. Essigsäure[3]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 118{,}6°$, $q_0 = 1{,}0497$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
6,2 mm	9,7°	4,24°	1,137	0,000276	0,000314
12,0	20,1	14,12	1,146	0,000294	0,000337
34,3	40,1	31,46	1,145	0,000273	0,000313
96,3	61,8	50,92	1,157	0,000286	0,000331
199,5	79,8	66,45	1,157	0,000272	0,000314
1832	150	126,61	1,180	0,000276	0,000326
2527,5	162,5	137,46	1,172	0,000253	0,000297
3032	170	143,90	1,171	0,000247	0,000290
4151,5	183,7	155,58	1,171	0,000242	0,000283
4729	190	160,65	1,177	0,000249	0,000293
5823	200	169,03	1,178	0,000246	0,000289
7111	210	177,43	1,180	0,000245	0,000289
8630	220	185,93	1,180	0,000240	0,000283
10397	230	194,45	1,179	0,000235	0,000277
27576	290	245,43	1,179	0,000211	0,000248
31987	300	254,13	1,177	0,000205	0,000241
36943	310	262,84	1,176	0,000200	0,000235
43404	321,65	272,91	1,174	0,000194	0,000228

1) Regnault, l. c. p. 594—595. Die vier letzten Positionen nach Vincent und Chappuis, Compt. rend. **100.** p. 1218. 1885.

2) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 376, 377, 386, 371. Ueber 10 Atm. nach Battelli, Ann. chim. phys. (6) **25.** p. 70.

3) Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. **47.** p. 44; **49.** p. 798. Ueber 6 Atm.: Young, l. c. **59.** p. 905—906 (dritte Beobachtungsreihe).

N. Aethylacetat[1]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 77{,}15°$, $q_0 = 0{,}939$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
9,45 mm	− 14,85°	10,46°	1,027	0,000303	0,000311
99,95	+ 26,5	51,68	1,048	0,000319	0,000335
503,5	65,3	88,88	1,066	0,000328	0,000350
1517	100	120,54	1,112	0,000395	0,000440
3298	130	146,96	1,125	0,000393	0,000442
7742	170	181,12	1,144	0,000394	0,000451
21270	230	230,86	1,168	0,000388	0,000454
28370	249	247,07	1,169	0,000377	0,000441
28890	250,1	248,13	1,168	0,000373	0,000436

O. Propylalkohol[2]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 97{,}4°$, $q_0 = 0{,}993$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
3,44 mm	0°	− 3,92°	0,937	− 0,000222	− 0,000208
7,26	10	+ 6,54	0,935	− 0,000221	− 0,000207
87,2	50	48,93	0,928	− 0,000217	− 0,000201
376	80	81,45	0,938	− 0,000165	− 0,000155
1206	110	113,44	0,937	− 0,000153	− 0,000143
2293	130	134,11	0,956	− 0,000096	− 0,000092
5264	160	164,92	0,964	− 0,000068	− 0,000066
18679	220	223,81	0,990	− 0,000006	− 0,000006
38120	263,7	264,77	1,009	+ 0,000030	+ 0,000030

P. Aceton[3]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 56{,}3°$, $q_0 = 0{,}883$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
192,23 mm	21,46°	65,62°	1,013	0,000377	0,000382
399,57	38,74	82,97	1,031	0,000401	0,000414
463,75	42,65	86,75	1,031	0,000396	0,000409
542,09	46,86	90,82	1,028	0,000387	0,000398
682,86	53,24	97,03	1,031	0,000388	0,000400
1354,69	74,22	117,00	1,054	0,000415	0,000437
1934,05	86,32	128,39	1,057	0,000410	0,000433
3284,30	106,29	146,80	1,068	0,000412	0,000440
5038,87	124,36	163,17	1,077	0,000413	0,000445
5979,61	132,15	170,12	1,082	0,000413	0,000447
7080,66	140,19	177,25	1,086	0,000414	0,000450
38980	232,8	266,15	1,062	0,000312	0,000331

Q. Fluorbenzol[4]) und Wasser.

$p_1 = 760$ mm, $s' = 85{,}2°$, $q_0 = 0{,}9604$.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
6,95 mm	− 17,85°	5,90°	1,095	0,000439	0,000481
51,55	+ 16,75	38,82	1,119	0,000452	0,000505
398,7	65,65	82,91	1,144	0,000450	0,000514

1) S. Young u. G. Thomas, Journ. Chem. Soc. **63.** p. 1217.

2) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **180** A. p. 151.

3) Regnault, Mém. de l'Acad. **26.** p. 470, 471, 437. Bei 39 m Druck nach Sajontschewski, Beibl. **3.** p. 742.

4) S. Young, Journ. Chem. Soc. **55.** p. 490, 493—494 (erste Beobachtungsreihe), 508. 1889.

p_2	t'	t	q	c_3	c_4
1177 mm	100°	112,70°	1,165	0,000455	0,000530
1542	110	121,06	1,178	0,000463	0,000545
1989,2	120	129,32	1,187	0,000473	0,000562
2529,7	130	137,49	1,195	0,000477	0,000570
3172	140	145,54	1,203	0,000481	0,000578
4828,8	160	161,47	1,217	0,000484	0,000589
8376,5	190	184,59	1,239	0,000491	0,000608
13556,9	220	207,24	1,257	0,000490	0,000616
20914,7	250	229,94	1,268	0,000482	0,000611
31204	279,95	252,65	1,276	0,000470	0,000599
33912	286,55	257,63	1,277	0,000467	0,000596

Wenige Blicke auf die vorstehenden Tabellen lehren, dass die Werthe von c_3 und von c_4, welche nach den Hrn. Ramsay und Young Constanten sein sollen, sich fast überall um grössere Quoten ändern, als die entsprechenden Werthe meiner specifischen Factoren. Bei einer graphischen Construction in gehörigem Maassstab würde also die „gerade" Linie, welche das vermeintliche Gesetz der Hrn. Ramsay und Young repräsentiren soll, sichtlich krummer erscheinen als diejenige, an deren Krümmung Hr. Young die Ungenauigkeit des von ihm dem Hrn. Colot zugeschriebenen Gesetzes erkannt haben will. Ich glaube daher, hiermit die grössere Richtigkeit dieses von mir herrührenden Gesetzes für jeden Sachkundigen dargethan zu haben. An der typischen Ursprünglichkeit dieses Gesetzes dürfte aber, nach Durchsicht und Prüfung des in dieser Abhandlung Enthaltenen, noch weniger ein Zweifel übrig bleiben.

Neuendorf bei Potsdam, 9. April 1894.

12. *Mittheilung einiger Versuche mit einem rechtwinkeligen Glasprisma; von W. C. Röntgen.*

(Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik. med. Gesellschaft 1894.)

Blickt man mit einem Auge durch die zur Sehrichtung ungefähr senkrecht gestellte Hypothenusenfläche eines rechtwinkeligen Glasprismas mit verticaler Prismenkante, so sieht man ein Bild seines Kopfes, das im Gegensatz zu dem von einem ebenen Spiegel erhaltenen congruent ist mit dem Gegenstand. Als ich diese bekannte Beobachtung machte, fiel mir auf, dass bei jeder Stellung des Kopfes die nach der Pupille im Bilde gerichtete Sehlinie des Bildes von der hinteren Prismenkante wohl immer dieselbe Stelle der Pupille, aber nicht die Mitte derselben traf; sie war vielmehr stets nach einem von der Mitte nach der Nasenseite zu gelegenen Punkt gerichtet. Nach einiger Uebung, die allerdings nöthig ist, weil die Bilder von Prismenkante und Auge nicht an derselben Stelle im Raum liegen, konnten mir verschiedene Personen, die ich darum befragte, dieses Resultat bestätigen; alle sahen, dass die bei den meisten Prismen als feine Linie sichtbare hintere Prismenkante die Pupille in zwei ungleiche Theile theilt, von denen unter 10 untersuchten Fällen nur einmal der grössere Theil auf der Nasenseite lag.

Auch bei horizontaler Lage der Prismenkante war eine Excentricität wahrzunehmen, doch war dieselbe in allen Fällen geringer als bei verticaler Stellung.

Ich schloss aus dieser Beobachtung, *dass die Gesichtslinie der untersuchten Augen nicht mit der Augenaxe zusammenfällt* und fand beim Nachschlagen in der betreffenden Literatur, dass diese Thatsache zuerst von Hrn. von Helmholtz[1]), aber auf anderem Wege gefunden wurde. Dagegen ist mir nicht bekannt, dass schon ein Fall zur Beobachtung gelangte, in welchem der Winkel zwischen Gesichtslinie und Augenaxe auf der Nasenseite gelegen war. Der Vorzug der Helmholtz'schen Methode liegt darin, dass sie eine Messung dieses Winkels gestattet und ausserdem die Mängel in der Centrirung des Auges erkennen lässt; doch dürfte das oben beschriebene Ver-

1) H. von Helmholtz, Physiol. Optik. 1. Aufl. p. 70 u. ff.

fahren vielleicht wegen seiner Einfachheit dann empfehlenswerth sein, wenn es sich blos darum handelt, erstens die Lage des Winkels zwischen Gesichtslinie und Augenaxe und zweitens dessen ungefähre Grösse festzustellen. Eine genauere Messung dieses Winkels konnte ich erst ausführen, als ich das Prisma durch einen Winkelspiegel von 90° Oeffnung ersetzte, von dem der eine Spiegel um die Kante des Winkelspiegels messbar drehbar war.

Diese Beobachtungen führten mich dazu, mit dem Prisma noch einige weitere Versuche anzustellen, von denen ich einige im Folgenden mittheilen möchte.

Bringt man ein genau rechtwinkeliges Prisma, das keinen Pyramidenfehler hat, auf den Prismentisch eines Goniometers, richtet in bekannter Weise das mit Fadenkreuz und Gauss'schem Ocular versehene, auf unendlich eingestellte Fernrohr senkrecht zur Drehungsaxe des Prismentisches und stellt die Prismenflächen parallel zu dieser Axe, so sieht man in dem auf die Hypotenusenfläche gerichteten Fernrohr, auch wenn die optische Axe desselben nicht genau senkrecht zu dieser Fläche steht, ein scharfes Bild des Fadenkreuzes, das sich nur dann mit dem direct gesehenen Fadenkreuz deckt, wenn der verticale Faden des gut centrirten und gerichteten Kreuzes mit der Prismenkante, oder der ihr parallelen Drehungsaxe in einer Ebene liegt (parallel ist).

Es ist nun eine zuerst auffällige, aber nach einiger Ueberlegung als nothwendig erkannte Erscheinung, dass *durch eine Drehung des Prismentisches das Bild des Fadenkreuzes seine Lage nicht im Geringsten verändert;* das Gesichtsfeld wird weniger hell, wenn die Strahlen im Prisma nicht mehr total reflectirt werden, aber so lang das Bild des Fadenkreuzes überhaupt noch sichtbar ist, liegt es auch noch an derselben Stelle im Fernrohr.

Abgesehen davon, dass man mit Hülfe der beschriebenen Einrichtung, wie erwähnt, leicht den *verticalen Faden parallel zur Drehungsaxe richten* kann, benutze ich dieselbe um in einfacher Weise zu *entscheiden*, ob das Prisma *genau rechtwinkelig* ist oder nicht. Im letzteren Falle sieht man nämlich in dem auf unendlich eingestellten Ferurohr nicht ein, sondern zwei Spiegelbilder des verticalen Fadens, die um so weiter

links und rechts von dem direct gesehenen Faden entfernt liegen, je grösser der Fehler des Prismas und je stärker die Vergrösserung des Fernrohres ist. Da alle in diesem Aufsatz beschriebenen Versuche mit demselben Erfolg auch mit einem 90 gradigen Winkelspiegel angestellt werden können, so kann man mit denselben Hülfsmitteln auch erkennen, ob *zwei Spiegel genau senkrecht zu einander stehen*, was z. B. bei dem Gauss'schen Heliotrop eine Anwendung finden dürfte.

Hat man bei einem Prisma gefunden, dass der eine Winkel nicht merklich von 90° abweicht, so ist es ein Leichtes zu *prüfen*, ob die *beiden anderen Winkel* = 45° *sind* oder nicht. Dazu stellt man die eine der beiden mit der Drehungsaxe parallelen Kathetenflächen senkrecht zur optischen Axe des Fernrohres, indem man das von dieser Fläche entworfene Spiegelbild des Fadenkreuzes mit dem direct gesehenen Fadenkreuze zur Deckung bringt. Betragen dann die beiden Winkel nicht genau 45°, so sieht man noch ein zweites Bild des verticalen Fadens, das von den in das Prisma eingedrungenen und von der zweiten Kathetenfläche reflectirten Strahlen herrührt.

Hat das Prisma einen *Pyramidenfehler*, so sieht man in der zuletzt beschriebenen Stellung auch zwei Bilder des horizontalen Fadens.

Da zu den beschriebenen Beobachtungen nur ein verstellbares Fernrohr mit Fadenkreuz und Gauss'schem Ocular und ein verstellbarer und drehbarer Prismentisch, aber keine Gradtheilung nöthig ist, dürfte das angegebene Prüfungsverfahren vielleicht Eingang in die praktische Optik finden.

Ich erwähnte oben, dass das Fadenkreuz und sein durch Spiegelung der durch die Hypothenusenfläche in das Prisma eingetretenen Lichtstrahlen erzeugtes Bild nur dann zur Deckung gelangen, wenn der verticale Faden parallel zur Prismenkante ist. Dreht man das Fadenkreuz aus dieser Lage etwa im Sinne des Uhrzeigers, so sieht man, dass das Bild denselben Winkel durchläuft aber im entgegengesetzten Sinne. Daraus folgerte ich, dass nach einer Drehung des Fadenkreuzes um den Winkel α eine Drehung des Prismas um einen einfallenden Strahl als Axe um den Winkel $\alpha/2$ in demselben Sinne das Bild wieder in die Anfangslage bringen muss. Ich befestigte das Prisma auf einer Axe, welche eine Drehung um eine zur Prismenkante genau und zur

Hypotenusenfläche annähernd senkrechte Richtung ausführte, brachte in einiger Entfernung von der Hypotenusenfläche eine zweite mit ersterer conaxiale, aber durchbohrte Drehungsaxe an und steckte auf diese Axe eine mit einer Schrift versehene Scheibe. Betrachtete ich dann durch die durchbohrte Axe das Bild dieser Scheibe, so stand dasselbe still, wenn die Prismenaxe halb so rasch rotirte als die Scheibenaxe. Auch diese Eigenschaft des Prismas (oder eines 90 gradigen Winkelspiegels) dürfte verwendbar sein und zwar in dem Fall, wo es sich darum handeln würde, *irgend welche durch rasche Rotation an einem Object erzeugten Veränderungen* zu beobachten. — Ich fand, dass bereits Hr. E. Mach in anderer, aber doch ähnlicher Weise diese Aufgabe gelöst hat.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, Folgendes zu erwähnen. Damit die durch die Hypotenusenfläche in das Prisma eingetretenen, von der Kathetenfläche reflectirten, parallelen Strahlen nach der Reflexion genau die entgegengesetzte Richtung haben wie vorher, müssen sie senkrecht zur Prismenkante verlaufen, doch ist es nicht nothwendig, dass sie auch senkrecht zur Hypotenusenfläche stehen. Daraus ergiebt sich, dass man mit Hülfe des Prismas (oder eines 90 gradigen Winkelspiegels) von einer von der Lichtquelle weit entfernten Stelle aus leicht und sicher *die Strahlen zu ihrem Ausgangspunkt zurückschicken* kann. Ich führte diesen Versuch in der Weise aus, dass ich Nachts im Freien eine mit Reflector versehene electrische Lampe aufstellte und einen ca. 1 Kilometer entfernten Gehülfen beauftragte, das in der Hand gehaltene, mit der Hypotenusenfläche der Lichtquelle zugewendete Prisma fortwährend um eine zur Kante ungefähr senkrechte und mit der Hypotenusenfläche ungefähr parallele Richtung hin und her zu drehen. Mein neben der Lampe befindliches, nach dem Gehülfen hin gerichtetes Auge sah dann bei jeder Drehung das Licht im Prisma aufblitzen. Vielleicht findet auch diese Versuchsanordnung eine praktische Verwendung; sie bildet gewissermaassen zu dem Gauss'schen Heliotrop eine Ergänzung. Mit dem Heliotrop schickt man das Licht sicher an einen bestimmten Ort hin, und das Prisma gestattet das hingeschickte Licht mit Sicherheit, allerdings intermittirend, zurückzusenden.

Physik. Inst. d. Univ. Würzburg, Februar 1894.

13. *Ueber den Einfluss des Druckes auf die Dielectricitätsconstante des Wassers und des Aethylalkohols; von W. C. Röntgen.*

(Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Ges. 1894.)

Durch eine Anzahl von sorgfältig ausgeführten Versuchen haben Zehnder und ich den Nachweis erbracht [1]), dass zwischen der beobachteten Aenderung, welche der Brechungsexponent der von uns untersuchten 11 Flüssigkeiten durch eine Druckzunahme erleidet, und der aus der Lorentz'schen Beziehung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \text{const.}$$

berechneten eine Differenz besteht, die ihren Grund nicht in Beobachtungsfehlern hat. In allen Fällen liefert die Lorentz'sche Formel zu grosse Werthe. Am Schluss der betreffenden Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die Lorentz'sche Gleichung auch in ihrer ursprünglichen Gestalt,

$$\frac{K-1}{K+2}\frac{1}{d} = \text{const.}^{2}),$$

in welcher K die Dielectricitätsconstante bedeutet, bei Körpern mit hoher Dielectricitätsconstante zu auffällig grossen Aenderungen der D. C. mit zunehmendem Druck führt.

Noch auffälliger als die damals mitgetheilten Zahlen mag das leicht zu bestätigende Rechnungsresultat sein, dass unter Annahme der Werthe $K = 80$ für $d = 1$ und μ (Compressibilität) $= 50 . 10^{-6}$ die D. C. des unter circa 800 Atm. stehenden Wassers sich aus der Lorentz'schen Gleichung unendlich gross ergiebt. Für noch grössere Drucke erhält man sogar negative Werthe. Aehnliches gilt für Aethyl-, Methylalkohol etc., und es erscheint deshalb von vornherein die Möglichkeit so gut wie ausgeschlossen, dass die Lorentz'sche Regel in diesen Fällen auch nur annähernd gültig ist.

1) Röntgen u. Zehnder, Wied. Ann. **44.** p. 24. 1891.
2) Auch Mosotti-Clausius'sche Gleichung genannt.

Infolge einer Untersuchung über den Einfluss des Druckes auf das Leitungsvermögen von Electrolyten [1]) bot sich mir eine Veranlassung, der Frage nach der Aenderung, welche die D. C. des Wassers durch Druckzunahme erleidet, näher zu treten. Ich versuchte zu bestimmen, in welchem Maass die Capacität eines aus zwei concentrischen Röhren bestehenden mit Wasser gefüllten Condensators durch eine Drucksteigerung von einer Atm. auf 300 resp. 500 Atm. geändert wird.

Wenn ich auch aus den angeführten Gründen nicht erwartete, dass die Capacität dieses Condensators auf das Drei- bis Vierfache vergrössert wurde, wie es die Lorentz'sche Regel fordert, so war ich doch sehr überrascht zu finden, dass diese Aenderung wahrscheinlich weniger als 1 Proc. beträgt und mit den angewandten Mitteln überhaupt nicht sicher erkennbar ist.

Zuerst glaubte ich bei den Versuchen irgend einen groben Fehler begangen zu haben und beruhigte mich in dieser Beziehung erst, als sich ergab, dass sowohl das Verhältniss der Capacitäten des mit Wasser resp. mit Luft gefüllten Condensators einen Werth, ca. 86, lieferte, der mit dem von andern Beobachtern (E. Cohn, Gouy etc.) gefundenen genügend übereinstimmt, als auch dass eine Aenderung der Temperatur die Condensatorcapacität in demselben beträchtlichen Maasse beeinflusste, wie es nach den Versuchen von Rosa, E. Cohn etc. der Fall sein musste.

Doch schien es mir noch möglich, dass ein Ausnahmefall zur Beobachtung gelangt war, weil das Wasser nach einer von mir früher geäusserten Ansicht durch Druckzunahme eine moleculare Veränderung erleidet. Besteht nämlich das flüssige Wasser aus einer Lösung von Eismolecülen in Wassermolecülen, deren Concentration vom Druck abhängig ist, so wäre es denkbar, dass die D. C. des Lösungsmittels durch Druck beträchtlich geändert wird, wenn auch die D. C. der Lösung nahezu constant bleibt. Es ist nun keineswegs ausgeschlossen, dass ähnliche moleculare Veränderungen auch bei anderen Flüssigkeiten vorkommen; doch wäre es ein grosser Zufall, wenn die gleiche Compensation verschiedener Einflüsse vorhanden

1) Ein Theil jener Arbeit wurde im Auszug in den Nachrichten der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften Jahrg. 1893 p. 505 veröffentlicht.

wäre, wie beim Wasser. Findet man somit bei einer anderen Flüssigkeit, dass auch ihre D. C. durch Druck wenig Veränderung erleidet, so dürfte der erhobene Einwand wohl als hinfällig zu betrachten sein.

Ich wiederholte aus diesem Grund die Versuche mit Aethylalkohol. Dieselben ergaben im Wesentlichen dasselbe Resultat wie die mit Wasser, nämlich dass die Capacität des Condensators nicht nachweisbar durch eine Drucksteigerung auf 500 Atm. geändert wurde.

Wir gelangen also zu folgenden Schlüssen:

1. *Auch in den Fällen, wo die Dichtigkeit der Dielectrica durch allseitigen Druck geändert wird, kann die Lorentz'sche Regel*

$$\frac{K-1}{K+2}\frac{1}{d} = \text{const.}$$

zu Resultaten führen, die nicht im Entferntesten mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

2. *Die Aenderung der Dielectricitätsconstante des Wassers (uud auch wohl des Aethylalkohols), welche durch eine Temperaturäuderung bewirkt wird, kann nicht durch eine Aenderung der Dichte erklärt werden; denn eine Temperaturänderung bei constant bleibender Dichte beeinflusst die Dielectricitätsconstante dieser Flüssigkeiten in einem mit meiner Versuchsanordnung nicht nachweisbar anderen Maasse, als eine solche bei constantem Druch.*

Ich möchte nicht unterlassen zu erwähnen, dass die Berechtigung zu diesen Folgerungen in dem Augenblick aufhört, wo man daran zweifelt, dass die von verschiedenen Beobachtern auf verschiedenen Wegen übereinstimmend gefundenen Werthe der Dielectricitätsconstante des Wassers und des Aethylalkohols auch wirklich die Werthe dieser Constante darstellen.

Im Folgenden sind einige experimentelle Details der Untersuchung angegeben.

Die Methode. Die Capacitätsbestimmungen geschahen nach dem von Hrn. Overbeck[1]) im Princip angegebenen Verfahren. Sind W_1, W_2, W_3, W_4 die von Selbstinduction und Capacität freien Widerstände der vier Zweige einer von Wechselströmen beschickten Wheatstone'schen Brücke, und

1) A. Overbeck, Wied. Ann. **17.** p. 827. 1882.

sind zu W_1 und W_2 Condensatoren mit den Capacitäten C_1 resp. C_2 parallel geschaltet, so ist die Brücke stromlos wenn:

$$C_1 W_3 = C_2 W_4 \text{ und } W_1 W_4 = W_2 W_3 .$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass in keinem Zweig Polarisation vorhanden ist.

Die Apparate. Der Flüssigkeits-Condensator bestand aus zwei concentrischen, gut platinirten Platinblechcylindern (Länge ca. 20,5 cm, Durchmesser ca. 1,6 cm resp. 0,8 cm), die in einer Glasröhre durch Glasstäbe unverrückbar fest eingeschmolzen waren. Auf der einen Seite war die Glasröhre zugeschmolzen, auf der anderen verjüngte sie sich zu einer engen Röhre, durch welche der Condensator gefüllt resp. entleert werden konnte. Ein angehängtes Gefäss mit Quecksilber stellte den nöthigen Abschluss nach Aussen her. Von den beiden Platinblechen führten Platindrähte durch die Glaswand zu den Zuleitungsdrähten des Wechselstromes.

Der beschriebene Condensator wurde in den Compressionscylinder eines Cailletet'schen Apparates eingesetzt, der zur Constanthaltung der Temperatur in einem grossen mit Wasser gefüllten Fass stand. Die Zuleitung zu der inneren Condensatorröhre war vollständig isolirt, die andere dagegen mit dem Compressionscylinder leitend verbunden.

Als Vergleichscondensatoren dienten Luftcondensatoren (im weiteren mit L. C. bezeichnet) von constant bleibender Capacität und ein parallel geschalteter Glascondensator (G. C.) aus einem mit Quecksilber gefüllten und in Quecksilber eintauchenden Glasgefäss bestehend, dessen Capacität durch Heben und Senken mittels Trieb und Zahnstange bequem und rasch verändert werden konnte. Eine auf dem Glasgefäss angebrachte Millimetertheilung gab den jedesmaligen Stand des äusseren Quecksilbers an.

Die Widerstände der Zweige 2, 3, 4 bestanden aus in Zickzack aufgespannten Drähten oder auch mitunter aus Chaperon'schen Rollen.[1]) Beide Arten von Widerständen sind genügend frei von Selbstinduction und Capacität. Als Strom-

1) Chaperon'sche Rollen sind seit October 1892 im hiesigen Institut mit bestem Erfolge vielfach in Gebrauch. Der Universitätsmechaniker Siedentopf befasst sich mit ihrer Herstellung.

quelle diente ein Inductorium mit Eisenkern (Widerstand der primären Rolle = 1,1 S. E., der Secundären Rolle = 53 S. E.). Der von 6 kleinen Daniell'schen Elementen gelieferte Strom wurde nach M. Wien durch eine schwingende Saite ca. 1800 Mal in der Secunde geschlossen und unterbrochen.

In der Brücke befand sich ein Hörtelephon.

Die Versuche.

Die *Capacität* der gebrauchten Luft- und Glascondensatoren wurde unter Anwendung von Wechselströmen nach der W. Thomson'schen Methode mit einem Cortaillot'schen Condensator von 0,1 Microfarad, der kurz vorher in absolutem Maasse gemessen war, verglichen. Es ergab sich:

L. C. (I + II)	$= 1{,}240 \cdot 10^{-3}$	M. F.
L. C. (I + III)	$= 0{,}998 \cdot 10^{-3}$	„
L. C. (I + II + III)	$= 1{,}980 \cdot 10^{-3}$	„
L. C. (I + II) + 3,0 cm G. C.	$= 1{,}470 \cdot 10^{-3}$	„
L. C. (I + II) + 7,0 cm G. C.	$= 1{,}676 \cdot 10^{-3}$	„

Aus den beiden letzten Werthen erhält man in Uebereinstimmung mit einer directen Vergleichung des L. C. (I + II) und des G. C., dass

$$1 \text{ cm G. C.} = 0{,}051 \cdot 10^{-3} \text{ M. F.}$$

Die *Capacität* des mit Luft gefüllten, im Compr.-Cylinder aufgehängten *Flüssigkeitscondensators* sammt der *Capacität* der *Zuleitungen* des Zweiges 1 wurde durch Vergleichung mit dem G. C. erhalten; dieselbe betrug $0{,}1319 \cdot 10^{-3}$ M. F. — Aus einer Widerstandsbestimmung des mit einer 0,001 normalen Kochsalzlösung gefüllten *Condensators* hatte sich dessen *Capacität* zu $0{,}0174 \cdot 10^{-3}$ M. F. ergeben, sodass für die Zuleitungen allein $0{,}1145 \cdot 10^{-3}$ M. F. in Anrechnung zu bringen sind.[1])

Versuche mit Wasser.

1. Ich führe nur einen *Druckversuch* an, und bemerke, dass die übrigen im wesentlichen dasselbe Resultat lieferten.

1) Weil durch die Widerstandsmessung die Capacität der im Innern der Glasröhre liegenden, mit Glasfluss umgebenen Theile des Zuleitungsdrahtes nicht mitgemessen wird, müssen die Werthe der D. C. etwas zu gross ausfallen.

Messungen sofort nach dem Einfüllen des Wassers und Einsetzen des Apparates in den Compr.-Cylinder ergaben:

1 Atm. $t = 12{,}0^0$
$C_2 = -$ (nicht gemessen)
$W_2 =$ ca. 2000 S. E.
$W_3 =$ 517 „ „
$W_4 =$ 506,4 „ „

Messungen ca. eine Stunde später:

1 Atm. $t = 12{,}0^0$
$C_2 =$ L. C. (I + II) + 6,5 cm des G. C.
$W_2 =$ ca. 1700 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

300 Atm. nach Verschwinden der Compr.-Wärme
$C_2 =$ L. C. (I + II) + 6,6 cm des G. C.
$W_2 =$ ca. 1500 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

500 Atm. wie oben
$C_2 =$ L. C. (I + II) + 6,65 cm des G. C.
$W_2 =$ ca. 1400 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

300 Atm. wie oben
$C_2 =$ L. C. (I + II) + 6,6 cm des G. C.
$W_2 =$ ca. 1400 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

1 Atm. wie oben $t = 12{,}0^0$
$C_2 =$ L. C. (I + II) + 6,2 cm des G. C.
$W_2 =$ ca. 1500 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

Die angegebenen Einstellungen am G. C. sind das Mittel aus je 6 Einzeleinstellungen und dürften dieselben auf ca. 0,2 cm genau sein, was ca. 0,6 Proc. der gesammten Capacität entspricht.

Als *Nebenresultate* ergeben diese Messungen Folgendes:

1. Der Widerstand des im Condensator eingeschlossenen Wassers bei 1 Atm. nimmt ziemlich rasch mit der Zeit ab (vgl. F. Kohlrausch).

2. Bei der Einstellung auf Verschwinden des Tones war

im Telephon nur bei 500 Atm. eine schwache Dispersion der Obertöne[1]) zu bemerken.

3. Der Widerstand des Wassers ist bei 500 Atm. kleiner als bei 1 Atm.; doch sind die Widerstandsbestimmungen nicht mit der Absicht ausgeführt, den Betrag dieser Aenderung genau festzustellen, und dürfen die obigen Werte deshalb nicht zu diesem Zwecke verwendet werden.

4. Für das specifische Leitungsvermögen des benutzten Wassers bezogen auf Hg von 0° ergiebt sich mit Zugrundelegung des anfänglichen Werthes $W_2 = 2000$ S. E.: 2,4. 10^{-10}.

5. Das Verhältniss der Capacität des bei 1 Atm. mit Wasser resp. mit Luft gefüllten Condensators (die D. C. des Wassers) wurde zu ca. 86 gefunden. Da es nicht im Plane der Untersuchung lag, diesen Werth möglichst genau zu bestimmen, wozu vor allen Dingen eine bessere Bestimmung der Capacität des mit Luft gefüllten Condensators nöthig gewesen wäre, so ist darauf, dass dieser Werth etwas grösser ist als der von anderen gefundene, kein Gewicht zu legen.

6. Das soeben genannte Verhältniss ist nicht merklich von dem Leitungsvermögen des Wassers abhängig (vgl. E. Cohn).

Das *Hauptresultat* ist nun Folgendes:

Mit Hülfe der oben angegebenen Werthe berechnet sich die Capacität des mit Wasser gefüllten Condensators:

bei	1	Atm.	zu $1{,}501 \cdot 10^{-3}$	M. F.
„	300	„	„ $1{,}506 \cdot 10^{-3}$	„
„	500	„	„ $1{,}509 \cdot 10^{-3}$	„
„	300	„	„ $1{,}506 \cdot 10^{-3}$	„
„	1	„	„ $1{,}486 \cdot 10^{-3}$	„

Daraus schliesse ich, *dass die Capacität durch eine Druckzunahme von 1 auf 500 Atm. nicht sicher nachweisbar um* 1 *Proc. geändert wurde.*

Aus der Zusammenstellung dieser und anderer Versuche geht hervor, dass wahrscheinlich eine kleine Zunahme der Capacität durch Druckvermehrung erzeugt wird, doch gelang es mir nicht, einen zuverlässigen Werth für diese Zunahme zu erhalten.

---

1) Vgl. M. Wien, Wied. Ann. **47**. p. 626. 1892.

II. Versuch bei 1 Atm. bei *verschiedenen Temperaturen.*

Dieselbe Wasserfüllung wie bei I, einen Tag später untersucht.

1 Atm. $t = 12{,}0^0$

C_2 = L. C. (I + II) + 6,4 cm G. C.

W_2 nicht sicher bestimmt,

W_3 und W_4 wie bei I.

Das Bad wurde durch Eisstücke abgekühlt.

1 Atm. $t = 7{,}0^0$

C_2 = L. C. (I + II) + 7,0 cm G. C.

W_2 = ca. 1200 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

Das Bad wurde durch Eingiessen von heissem Wasser erwärmt.

1 Atm. $t = 26{,}0^0$

C_2 = L. C. (I + II) + 5,0 cm G. C.

W_2 = ca. 950 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

Das Bad wurde auf 42° erwärmt, der Widerstand W_2 betrug ca. 500 S. E. und eine einigermaassen genaue Einstellung des G. C. war wegen zu starker Dispersion nicht möglich.

Zur Fortsetzung des Versuches wurde das Wasser im Condensator durch frisches ersetzt, mit welchem dispersionsfreie Einstellungen wieder möglich waren.

1 Atm. $t = 41{,}5^0$

C_2 = L. C. (I + II) + 3,0 cm G. C.

W_2 = ca. 1100 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

Das Bad wurde abgekühlt.

1 Atm. $t = 12{,}5^0$

C_2 = L. C. (I + II) + 6,45 cm G. C.

W_2 = ca. 1750 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

Aus diesen Versuchsergebnissen berechnen sich die Capacitäten des Wasserscondensators bei einer Atm.

bei 7,0° zu $1{,}527 \cdot 10^{-3}$ M. F.

„ 12,5° „ $1{,}499 \cdot 10^{-3}$ „

„ 26,0° „ $1{,}427 \cdot 10^{-3}$ „

„ 41,5° „ $1{,}326 \cdot 10^{-3}$ „

Da ich mit diesen Versuchen keineswegs beabsichtigte, den Betrag der Aenderung der Capacität mit der Temperatur genau festzustellen, wozu eine grössere Sicherheit in der Temperaturmessung nöthig gewesen wäre, so darf man diesen Resultaten auch keine zu weit gehende Bedeutung beilegen, Es genügt, gefunden zu haben, dass die Temperatur die Capacität in ungefähr demselben Maasse beeinflusste, wie es nach den Versuchen von Rosa, Cohn u. a. der Fall sein muss.

III. Es sei noch erwähnt, dass Versuche mit Wechselströmen von kleinerer Frequenz unter Anwendung des optischen Telephons in der Brücke für die Capacität des Wassercondensators einen grösseren Werth lieferten, als der oben angegebene; so fand ich z. B. bei einem Versuche mit 256 Unterbrechungen in der Secunde die Capacität des mit Wasser von 11° bei einer Atmosphäre gefüllten Condensators $= 1{,}80 \cdot 10^{-3}$ M.F. Doch konnte auch bei diesen Versuchen eine Aenderung der Capacität mit steigendem Druck nicht zahlenmässig festgestellt werden.

Versuche mit Alkohol.

Bei den meisten Versuchen, auch bei den unten aufgeführten, wurde 99,8 Proc. Alkohol von Kahlbaum benutzt der seit ca. 2 Jahren unter einer luftdicht schliessenden Glasglocke im Institut aufbewahrt war.

I. *Druckversuch* mit frisch eingefülltem Alkohol.

1 Atm. $t = 13{,}0°$

C_2 = L. C. (I + III) + 6,8 cm G. C.
W_2 = ca. 3650 S. E.
W_3 = „ 1122 „
W_4 = „ 506 „

480 Atm. nach Verschwinden der Compressionswärme.

C_2 = L. C. (I + III) + 7,3 cm G. C.
W_2 = ca. 4500 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

1 Atm. wie oben $t = 13{,}0°$

C_2 = L. C. (I + III) + 7,2 cm G. C.
W_2 = ca. 3900 S. E.
W_3 und W_4 wie oben.

Die Einstellungen geschahen mit derselben Sicherheit wie beim Wasser.

Nebenresultate: 1. Der Widerstand des eingefüllten Alkohols nimmt zuerst rasch, dann langsamer mit der Zeit zu.

2. Eine Dispersion ist nach dem Einfüllen nicht zu bemerken; dieselbe stellt sich aber im Laufe der Zeit (nach etwa 6 Stunden) deutlich ein; bei wasserreicherem Alkohol ist dieselbe stärker. Vermuthlich findet durch die Platinirung eine chemische Veränderung des Alkohols (Bildung von Aldehyd?) statt.

3. Der Widerstand des Alkohols bei 500 Atm. ist grösser als bei 1 Atm.; ein Resultat, das ich bei einer Untersuchung über die durch Druck bewirkte Aenderung des Leitungsvermögens von alkoholischer Salzlösung bereits früher fand, aber bisher noch nicht veröffentlichte. Vgl. übrigens das auf p. 599 unter 3. Gesagte.

4. Das auf Hg von 0° bezogene specifische Leitungsvermögen des benutzten Alkohols beträgt $5{,}5 \cdot 10^{-11}$.

5. Das Verhältniss der Capacitäten des mit Alkohol resp. mit Luft gefüllten Condensators ergiebt sich zu 30,5. Vgl. auch das p. 599 unter 5. Gesagte.

6. Dieses Verhältniss ist kein merklich anderes, wenn der Alkohol wasserreicher ist, was aus anderen hier nicht mitgetheilten Versuchen hervorgeht.

Hauptresultat. Für die Capacität des Alkoholcondensators erhalte ich folgende Werthe:

bei 1 Atm.: $0{,}530 \cdot 10^{-3}$ M. F.
„ 480 „ : $0{,}535 \cdot 10^{-3}$ „

Der Werth bei 480 Atm. ist um ca. 1 Proc. grösser, als bei 1 Atm., doch darf man nicht schliessen, dass die Aenderung der Capacität wirklich so viel beträgt, denn andere Versuche, z. B. der folgende mit dem optischen Telephon (Schwingungszahl = 256) angestellte, lieferten keine messbare Veränderung der Capacität.

1 Atm. $t = 11{,}0°$
C_2 = L. C. (I + II + III) + 2,7 cm G. C.
W_2 = ca. 2250 S. E.
W_3 = „ 3180 „
W_4 = „ 1022 „

480 Atm. nach Verschwinden der Compressionswärme

C_2 = L. C. (I + II + III) + 2,7 cm C. G.

W_2 = ca. 2700 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

1 Atm. wie oben $t = 11{,}0^0$

C_2 = L. C. (I + II + III) + 2,7 cm G. C.

W_2 = ca. 2550 S. E.

W_3 und W_4 wie oben.

Man kann also sagen, *dass eine Aenderung der Capacität des Alkoholcondensators um 1 Proc. durch eine Druckzunahme von 500 Atm. nicht mit Sicherheit nachzuweisen war.*

Berechnet man aus dem letzten Versuche die Capacität des Condensators bei 1 Atm., so findet man einen grösseren Werth als beim vorletzten Versuche. Wir finden also auch beim Alkokol dieselbe Erscheinung wie beim Wasser, dass nämlich die Capacität um so grösser ausfällt, je kleiner die Frequenz der Wechselströme ist.

Für die mir bei den Messungen geleistete Hülfe bin ich meinem Assistenten Hrn. Dr. M. Wien zu Danke verpflichtet.

Phys. Inst. der Univ. Würzburg, Ende Febr. 1894.

14. *Ueber die Frage nach einer Anomalie des Leitvermögens wässeriger Lösungen bei 4°; von C. Déguisne.*

Mitte vorigen Jahres hat Dr. Silvio Lussana eine Untersuchung veröffentlicht[1]), nach welcher der Temperaturcoefficient des electrischen Leitvermögens verdünnter wässeriger Salzlösungen in der Nähe von 4° ein Maximum zu haben scheint. Dasselbe zeigt sich ziemlich genau bei der Temperatur, bei welcher Dr. Lussana in einer früheren Untersuchung zusammen mit Dr. G. Bozzola bei den betreffenden Salzen das Maximum der Dichte gefunden hat.

Von Prof. F. Kohlrausch veranlasst habe ich einige der Lösungen Lussana's, bei welchen das Maximum am deutlichsten hervortrat, daraufhin untersucht. Ich benutzte ein cylindrisches Gefäss, das ca. $2^1/_2$ Liter fasste. Als Electroden dienten zwei starke, platinirte Platinbleche von 4×4 cm^2, die in einem Abstande von 8 cm einander gegenüber standen. Das Thermometer war in $1/100°$ geteilt; es wurde mit einem Normalthermometer verglichen und ausserdem noch sorgfältig calibrirt; seine Kugel stand im Gefäss genau in der Höhe der Electroden. Vor jeder Ablesung wurde es etwas erschüttert. Die Temperatur änderte sich in 30—40 Minuten um 1°. Rühren, Ablesen der Temperatur, Bestimmung des electrischen Widerstandes und nochmalige Temperaturbestimmung nahmen ungefähr 2 Minuten in Anspruch, sodass bei jeder Lösung zwischen 2 und 6° 80—100 Ablesungen in Intervallen von ca. 0,05° gemacht werden konnten. Die Messung des electrischen Widerstandes geschah nach der Kohlrausch'schen Methode mittels Telephon und Walzenbrücke.

Bei KNO_3 war das Minimum im Telephon in Folge der grossen electrostatischen Capacität des Gefässes sehr schlecht; bei $Ba(NO_3)_2$ wurde die Capacität durch einen Condensator

1) Lussana, Atti del R. Ist. Ven (7) 4. 1892—93.

$Sr(NO_3)_2$ 0,012 g-Aeq./Liter $10^{10} \cdot k = 751{,}9\,(1 + 0{,}02785\,(t - 4^0))$				$Ba(NO_3)_2$ 0,009 g-Aeq./Liter $10^{10} \cdot k = 602{,}0\,(1 + 0{,}02786\,(t - 4^0))$				KNO_3 0,025 g-Aeq./Liter $10^{10} \cdot k = 1952{,}9\,(1 + 0{,}02521\,(t - 4^0))$			
t	$10^{10} \cdot k$ beob.	$10^{10} \cdot k$ ber.	Diff.	t	$10^{10} \cdot k$ beob.	$10^{10} \cdot k$ ber.	Diff.	t	$10^{10} \cdot k$ beob.	$10^{10} \cdot k$ ber.	Diff.
1,778°	705,4	705,4	±	1,398°	558,7	558,4	+ 0,3	1,492°	1829,8	1829,4	+ 0,4
2,162	713,6	713,4	+ 0,2	1,672	563,3	563,0	+ 0,3	1,842	1846,9	1846,2	+ 0,7
2,510	720,8	720,7	+ 0,1	1,972	568,2	568,0	+ 0,2	2,214	1865,2	1864,9	+ 0,3
2,867	728,1	728,2	− 0,1	2,266	573,0	572,9	+ 0,1	2,648	1885,8	1886,3	− 0,5
3,214	735,4	735,4	±	2,541	577,5	577,6	− 0,1	3,003	1904,7	1903,8	+ 0,9
3,560	742,6	742,7	− 0,1	2,837	582,4	582,5	− 0,1	3,396	1922,9	1923,2	− 0,3
2,890	749,4	749,6	− 0,2	3,124	587,1	587,3	− 0,2	3,871	1946,4	1946,6	− 0,2
4,202	756,0	756,1	− 0,1	3,397	591,6	591,9	− 0,3	4,319	1967,8	1968,6	− 0,8
4,536	763,0	763,1	− 0,1	3,655	596,0	596,2	− 0,2	4,840	1992,7	1994,3	− 1,6
4,810	768,8	768,9	− 0,1	3,914	600,5	600,6	− 0,1	5,562	2028,8	2029,8	− 1,0
5,090	774,8	774,7	+ 0,1	4,155	604,3	604,6	− 0,3	6,104	2057,6	2056,5	+ 1,1
5,393	781,4	781,1	+ 0,3	4,395	608,5	608,7	− 0,2	6,498	2077,2	2075,9	+ 1,3
				4,723	614,0	614,2	− 0,2				
				5,192	621,8	622,0	− 0,2				
				5,797	632,2	632,2	±				
				6,471	644,2	643,5	+ 0,7				

compensirt.[1]) Die in der vorstehenden Tabelle angegebenen Zahlen sind bei KNO_3 das Mittel aus je 10, bei den beiden anderen Salzen aus je 5 Beobachtungen. In der ersten Spalte der Tabelle stehen die Temperaturen t, in der zweiten die beobachteten Leitvermögen auf Hg bezogen und mit 10^{10} multiplicirt. Aus diesen Zahlen wurde mit kleinsten Quadraten für die Formel

$$k = k_4(1 + \alpha(t - 4))$$

die Constanten k_4 und α bestimmt und mittels derselben die Leitvermögen für die Temperaturen der Tabelle berechnet.

Wenn die von Dr. Lussana gefundene Anomalie vorhanden wäre, so müssten zwischen den berechneten und den beobachteten Zahlen Differenzen von 4—10 Einheiten, bei KNO_3 sogar von über 40 Einheiten vorkommen. Die vorkommenden Differenzen bleiben jedoch innerhalb der Fehlergrenzen und zeigen jedenfalls um 4° herum nichts besonderes.

Die Anomalie bei den Dichtemaxima der Lösungen bestätigt sich also nicht. Was die Veranlassung ist, dass Hr. Lussana diese Anomalie fand, kann ich natürlich nicht sagen. Dass sein Thermometer gerade bei 4° einen unentdeckten Fehler gehabt haben sollte, ist sehr unwahrscheinlich. Eher scheint zur Erklärung dienen zu können, dass bei dem Maximum der Dichte ein Umschlag der Verhältnisse eintritt. Unterhalb 4° sind die wärmeren Schichten, oberhalb die kälteren die unteren. Ferner vollzieht sich der Temperaturausgleich in Folge des Ausbleibens der Strömungen um 4° am langsamsten. Da ich wegen der bequemen Methode der Widerstandsbestimmung und der langsamen Temperaturänderung sehr viel Zeit zum Rühren hatte, so waren Fehler, welche aus ungleicher Temperaturvertheilung entspringen, bei meinen Versuchen ausgeschlossen.

Strassburg, Physikalisches Institut, Feb. 1894.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **49**. p. 249. 1893.

15. *Ueber Wirbelbewegungen der Luft; von G. Quincke.*

(Aus den Verhandlungen des Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Sitzung des Naturhistorisch-Medicinischen Vereins vom 7. Februar 1890 habe ich die Bewegung fallender Oelkugeln in Wasser besprochen, deren specifisches Gewicht durch Zusatz von Chloroform etwas grösser als das des Wassers war. Eine solche Oelkugel fällt in freiem ruhigen Wasser vertical. Lässt man aber zwei Oelkugeln gleichzeitig nebeneinander herabfallen, so nähern und entfernen sie sich voneinander beim Herabfallen. Bahn und Fallzeit hängen von Abstand und Geschwindigkeit der fallenden Oelkugeln ab. Der Grund dieser eigenthümlichen Bewegung liegt in den Wirbeln, welche die fallenden Oelkugeln in dem umgebenden, bisher ruhigen, Wasser erzeugen. Die Wassertheilchen der zwischen beiden fallenden Oelkugeln gelegenen Symmetrieebene bleiben dabei in Ruhe.

Statt zwei Kugeln kann man *eine* Oelkugel in der Nähe einer verticalen ebenen Wand fallen lassen, die dann die Rolle der Symmetrieebene spielt. Die eine Oelkugel fällt gleichsam zusammen mit ihrem Spiegelbild in der verticalen ebenen Wand und nähert oder entfernt sich von diesem.

Diese Fallversuche von schweren Oelkugeln im Wasser sind zeitraubend und nur einem kleinen Zuhörerkreise zu zeigen.

Man kann aber ganz analoge Erscheinungen einem grösseren Zuhörerkreise vorführen, indem man zwei mit Leuchtgas gefüllte Seifenblasen nebeneinander oder eine Seifenblase in der Nähe der verticalen Zimmerwand aufsteigen lässt.

Bei dem Aufsteigen wird der Abstand der beiden aufsteigenden Seifenblasen voneinander oder der einen Seifenblase von ihrem Spiegelbild in der verticalen Zimmerwand bald grösser, bald kleiner, und der Grund liegt wieder in den Wirbelbewegungen der Luft, welche die aufsteigenden Seifenblasen erzeugen.

Um zwei Seifenblasen gleichzeitig mit Leuchtgas zu füllen, lässt man sie an den Enden eines T-Stückes aus Glas entstehen, die zu zwei horizontalen Schalen ausgeblasen sind, und denen von dem Mittelrohr aus durch einen T-förmig durchbohrten Glashahn das Leuchtgas zugeführt wird.

Aehnliche Erscheinungen treten auf, wenn kleine Staubtheilchen in ruhender Luft oder Flüssigkeit fallen oder wenn ein Luft- oder Flüssigkeitsstrom auf ruhende Staubtheilchen trifft. Die Bewegung der kleinen Staubtheilchen wird durch die Gegenwart und Form der festen Wand in ihrer Nähe beeinflusst.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1894. ANNALEN № 8.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 52.

1. *Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von verschiedenen Metallen als Function der Temperatur;* von *A. Bock.*

G. Kirchhoff hat vor einer Reihe von Jahren in seiner berühmten Arbeit [1]) das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation von Stäben aus federhartem Stahl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur untersucht. Um die Methode selbst einer Kritik zu unterziehen, untersuchte hierauf Okatow [2]) den Einfluss des Querschnittes der Stäbe auf das Resultat; unterdessen ist die Frage nach dieser Elasticitätsconstanten Gegenstand zahlreicher Arbeiten geworden, wobei theils durch directe Messung, theils durch Bestimmung zweier anderer Constanten und Berechnung hieraus dieses Verhältniss für verschiedene Körper festgestellt wurde.

Naturgemäss richtete sich das Interesse bald auch auf die Frage, wie diese Constante von der Temperatur abhängig sei; sicherlich würde die Lösung dieser Frage innerhalb möglichst weiter Temperaturgrenzen, von der Temperatur des verdampfenden Wasserstoffs bis gegen die Schmelztemperatur des Körpers neues Licht auf die moleculare Constitution der Körper im allgemeinen werfen.

Arbeiten hierüber sind wenige vorhanden. Direct im Zusammenhange mit vorliegender sind die Untersuchungen von Katzenelsohn [3]), ausgeführt unter Leitung von Hrn. v. Helmholtz. Es werden Elasticitätsmodul und Torsionsmodul von Drähten aus verschiedenen Metallen bei gewöhnlicher Tem-

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. **108.** p. 369. 1859.
2) Okatow, Pogg. Ann. **119.** p. 11. 1863.
3) Katzenelsohn, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elasticität der Metalle. Dissertation, Berlin 1887.

peratur und bei Siedetemperatur bestimmt, und zwar ersterer auf statischem, letzterer auf dynamischem Wege (Schwingungen) und damit genannte Constante gewonnen.

Ferner hat sich Amagat[1]) bei Untersuchung der Compressibilität von festen Körpern und Quecksilber gelegentlich damit beschäftigt und weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Vortheilhaft unterscheidet sich die Methode Kirchhoff's von der von Katzenelsohn angewandten. Durch eine einzige statische Inanspruchnahme des Materials wird genanntes Verhältniss bestimmt und zwar für stärkere Stäbe. Die Methode ist in sich homogen und ohne allen Zweifel sicher werth, dass mit ihr der Versuch gemacht wurde, für gewisse Metalle innerhalb gewisser Temperaturgrenzen das Verhältniss zu bestimmen. — Von Hrn. Prof. Sohncke darauf aufmerksam gemacht, unternahm ich diese Arbeit.

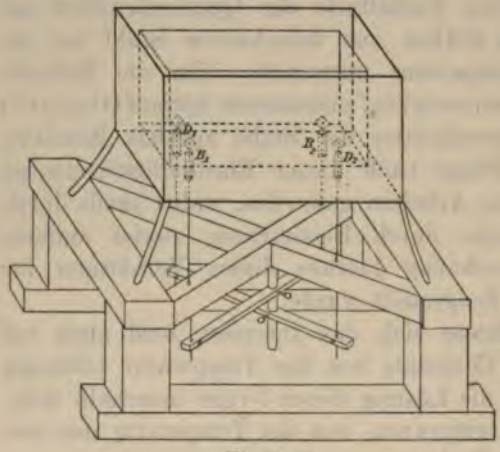


Fig. 1.

Apparat.

Der angewandte Apparat und seine Dimensionen sind vollständig identisch mit dem von Kirchhoff[2]) beschriebenen, worauf, um Raum zu ersparen, verwiesen werden muss. Diese Arbeit, als bekannt vorausgesetzt, lässt nur übrig, die verwendete Heizvorrichtung zu beschreiben. Die feinen Spiegelablesungen und die Art und Weise der Befestigung derselben an den zu untersuchenden Stäben lassen überhaupt nur das Luftbad zur Anwendung gelangen.

Ein parallelepipedischer Kasten aus starkem Eisenblech, 45 cm lang, 20 cm breit, 20 cm hoch, oben offen, ist in einen grösseren auf vier Füssen (vgl. Fig. 1) eingesetzt, so dass all-

1) Amagat, Ann. chim. phys (6) **22**. p. 95. 1891.
2) Kirchhoff, Pogg. Ann. **108**. p. 369. 1859.

seits zwischen beiden ein Spielraum von circa 5 cm bleibt und das Ganze einen Heizkasten mit doppelter Wandung bildet. Die vier Füsschen D_1, D_2, B_1, B_2, wodurch beide Blechkasten fest miteinander verbunden sind, bestehen aus eisernen Hohlröhren von circa 1 cm Durchmesser. Durch dieselben ragen von aussen her Metallstäbe ins Innere, welche oben kleine Metallplatten tragen und Tischchen bilden, die von aussen leicht gehoben und gesenkt werden können. — Der ganze Heizkasten mit vier starken Eisenfüssen steht auf einem Holzgestell; die Metallstäbe gehen durch entsprechende Bohrungen, die zugleich als sichere Führungen dienen, und sind unterhalb paarweise diagonal je durch eine Holzleiste verbunden. Beide Holzleisten können an einem dicken Metallstab, der unten nach abwärts in das Holzgestell eingeschraubt ist, verschoben und beliebig fixirt werden. Man ist also im Stande, durch heben oder senken einer Leiste von aussen je zwei diagonal gegenüberliegende Tischchen im Innern des Heizkastens gleichzeitig zu heben oder zu senken.

Fig. 2.

Die vier Eisenfüsschen D_1, D_2, B_1, B_2, sind genau symmetrisch in solchen Entfernungen voneinander angebracht, dass, wenn man den Kasten unter den Kirchhoff'schen Apparat schiebt und der vollständig armirte Stab in der Mitte des Heizkastens sich befindet, die Aufhängepunkte D' D'' B' B'' (vgl. die citirte Arbeit von Kirchhoff, Tab. I, Fig. 1) genau sich über den Tischchen befinden.

Als Belastungsgewichte finden Bleicylinder von entsprechendem Gewicht Verwendung, welche oben einen Bügel (Fig. 2) tragen; die Drähte an den Aufhängeringen sind unten zu einem langen Haken umgebogen, an welchem die Gewichte hängen.

Werden nun alle vier Gewichte gleichzeitig am Stabe aufgehängt, so können sie durch Heben der Tischchen ausser Action gesetzt werden. Senkt man eine der zwei Leisten, so treten also zwei diametral gelegene Gewichte in Action, wie es nach Kirchhoff's Anordnung der Fall sein muss.

Unter dem Eisenkasten auf dem Holzgestell findet ein grosser Gasbrenner Platz und man kann jetzt, wenn der Stab im Heizkasten sich in höherer Temperatur befindet, die Gewichte auf vorgeschriebene Weise wirken lassen.

Das Holzstück, das bei Kirchhoff den Feilkolben trägt, an welchem der Stab befestigt wird, ist länger, damit der Stab in der Mitte des Heizkastens seinen Platz findet. Der innere und äussere Blechkasten wird durch Deckel verschlossen, die wegen des genannten Holzträgers je aus zwei Stücken bestehen. Die beiden Theile sind Eisenbleche (Fig. 3) am Rande schmal rechtwinklig umgebogen, so dass sie von beiden Seiten des Holzstückes aufgelegt über die Eisenkasten etwas herabreichen. In der Mitte greifen die beiden Platten vor und hinter dem Holzstück übereinander. Die beiden runden Oeffnungen I sind mit äusserst dünnen Glimmerplättchen bedeckt und dienen als Fenster des Heizkastens für die Spiegelablesung. Die Oeffnungen II sind für zwei Thermometer bestimmt, Oeffnung III für einen Thermostaten, der die Heizflamme regulirt. Der ganze Heizapparat kann ringsum mit Asbestpappe eingehüllt werden.

Besondere Sorgfalt musste auf die Spiegel verwendet werden, welche grossen Temperaturschwankungen ausgesetzt waren. Dieselben bestehen aus planparallel geschliffenen Glasplatten, die an der Rückseite auf gewöhnliche Weise versilbert sind. Nach langem Probiren zeigte sich folgender Einschluss der Silberschicht als vortheilhaft. Dieselbe wird zuerst mit dünner Schellacklösung überstrichen, und darauf mit einem Kitt aus Mennige und Leinöl ein Stückchen dünner Asbestpappe von der Grösse des Spiegels aufgeklebt. Die Spiegel hielten längere Zeit auf diese Weise aus und ergaben vollständig scharfe Bilder. In den Spiegelhaltern musste die untere Schraube, die den Spiegel gegen die drei oberen presst, ersetzt werden durch eine elastische Feder, andernfalls beim Erhitzen die Spiegelplatten sich durchbiegen und die Bilder der Scala im Fernrohr undeutlich werden. Die nothwendigen Verlöthungen am Stab wurden mit gewöhnlichem Weichloth ausgeführt, da ein Weichwerden desselben nicht zu befürchten stand und sich solches sofort bemerkbar gemacht hätte.

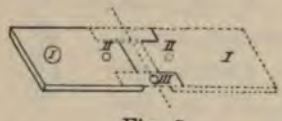


Fig. 3.

Die Scale hatte Doppelmillimetertheilung und war auf eine Spiegelglasplatte aufgeklebt; der mittlere Fehler der Theilung wurde unter der Genauigkeitsgrenze der Beobachtung gefunden.

Beobachtungsmethode. — Zubereitung des Materials.

Bei jedem Material ist das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation ein anderes; bei ein und demselben Versuchsobject variirt dieses Verhältniss, je nach den Processen thermischer oder mechanischer Natur, welchen es vor der Untersuchung unterworfen wurde. Nach einem absolut genauen Werth dieses Verhältnisses für ein bestimmtes Material suchen zu wollen, ist illusorisch.

Kirchhoff hat an seinen Beobachtungen bedeutende Reductionen angebracht, die für den damaligen Stand der Frage zweifellos gerechtfertigt waren, indem die Theorie von Poisson und die Ansicht von Wertheim einander gegenüberstanden.

Die Werthe der corrigirten und uncorrigirten Resultate differiren im Maximum um 1 Proc., während die Schwankungen infolge der Eigenthümlichkeit ein und desselben Versuchstückes grösser sind. Bei vorliegender Untersuchung; wo es doch nur auf relative Aenderungen der Constanten mit der Temperatur ankommt, fallen diese Reductionen fort, und damit auch eine ganze Reihe von Hülfsbeobachtungen bei Einbringung der Stäbe in den Apparat.

Die Behandlung der Stäbe vor der Beobachtung erforderte ganz besondere Aufmerksamkeit. Die Elasticität hängt in völlig unbekannter Weise mit vorangegangener Erhitzung oder Abkühlung des Materials zusammen und variirt immer wieder.

Um einen sogenannten „Normalzustand" des Materials herzustellen, d. h. einen solchen, wo die Elasticität des Körpers durch weiteres Erhitzen und Abkühlen nicht mehr geändert wird, mussten die Stäbe stundenlang, tagelang in verschlossenen Eisenröhren in schwacher Rothgluth erhalten werden. Dieselbe Erfahrung machte auch schon früher Katzenelsohn bei der schon citirten Arbeit. Erst dann, wenn die Elasticität sich nach abermaligem Erhitzen als merklich constant erwies, wurden die Stäbe genau untersucht. Werden die Stäbe direct untersucht, so überdecken diese thermoelastischen Nachwirkungen vollständig die Aenderungen des gesuchten Verhältnisses.

Die Stäbe wurden dann, so wie Kirchhoff es angiebt, armirt, im Apparat mit der Libelle horizontal und vermittelst der Spiegelmethode parallel der ξ-Axe der Scala gerichtet.

Nach Einstellung der Spiegel auf passende Punkte der Scala wurde der Heizkasten, wie schon beschrieben, aufgestellt.

Die Belastungsgewichte wurden so gewählt, dass bei Belastung und Entlastung elastische Nachwirkungen möglichst vermieden sind.

Die Ablesungen werden genau wie bei Kirchhoff gemacht. Mit den beiden Fernröhren erhält man sehr klare reine Scalenbilder, indem die Scala durch eine 32 kerzige Glühlampe sehr stark beleuchtet wurde. Die Ablesungen sind bis auf $\pm 0{,}05$ Scalentheile genau. Eine Verschiebung der einzelnen Theile des Apparates während der Beobachtungsserie ist ausgeschlossen. Die Holzträger der Scala, der Fernröhre und des Stabes waren äusserst massiv gebaut und in einen Eckpfeiler der Laboratoriumsräumlichkeiten eingelassen. Die ganze Ablesung war so empfindlich, dass bei Massenverschiebungen im oberen Stocke des Gebäudes (wie nach Schluss von Vorlesungen) die Inanspruchnahme des massiven Eckpfeilers sich durch Verschiebung der Scala um mehrere Theilstriche kundgab. Zu solchen Zeiten konnten keine Beobachtungen gemacht werden.

Nach jeder Beobachtungsserie bei höherer Temperatur folgte wieder eine solche bei Zimmertemperatur, um die etwaige Aenderung der Elasticität zu constatiren. Die Abkühlung des ganzen Heizapparates musste sehr langsam geschehen, damit sich der „Normalzustand" des Stabes nicht änderte. —

Was nun die Fehlerquellen betrifft, so involvirt der Verzicht auf die Kirchhoff'schen Correctionen der Spiegelablesungen einen Fehler, der höchstens 1 Proc. des Resultates beträgt, wie durch praktische Rechnung empirisch gefunden wurde.. Dieser Fehler hat aber, wie schon bemerkt, nur auf ein absolutes Resultat Einfluss, auf welches hier verzichtet werden muss. Der Fehler der Scalentheilung liegt unterhalb der Grenze der Genauigkeit der Beobachtungen; ebenso kommen die Fehler nicht in Betracht, die sich durch die Wirkung der Glimmerfenster und der heissen Luft im Heizkasten auf den Weg der Lichtstrahlen ergeben. Bedeutendere Fehler, die merkbar werden, treten ein, wenn die Nullpunkte der Scala in den Fernröhren, d. h. die Punkte

bei Belastung Null, sich während der Beobachtungsserie verschieben.

Beobachtsungsreihen, wo diese Verschiebung merkbar wurde, sind verworfen.

Beobachtungsresultate.

Führt man dieselben Bezeichnungen ein wie Kirchhoft, so ist $2s$ die Länge des beanspruchten Theiles des Stabes von einem Hebelarm zum andern; $4l$ die Summe der Entfernungen auf den beiden Hebelarmen von einer Spitze zur andern, auf welche die Ringe mit den Gewichten aufgesetzt werden.[1]) Ferner ist nach unseren Voraussetzungen B unmittelbar die Biegung, T die Torsion in Scalentheilen und wir erhalten als das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation.

$$\mu = \frac{T}{B} \cdot \frac{s}{2l} - 1 .$$

Der Verständlichkeit halber soll eine Beobachtungsserie genau nach Kirchhoff wieder gegeben werden. Aus dem grossen Beobachtungmaterial soll hier eben nur soviel angeführt werden, als zur Beurtheilung der einzelnen untersuchten Metalle nothwendig ist.

1. Eisen.

a) Ein runder Stab, 3,38 mm Durchmesser, aus hartem englischen Stahl, wird, so wie er im Handel zu haben, untersucht. Die Gewichte sind durch die Tischchen im Heizkasten ausser Thätigkeit gesetzt. Am ersten und zweiten Fernrohr werden auf der ξ- und η-Axe die Ablesungen X' Y' resp. X'' Y'' gemacht, wovon die X die Biegung, die Y die Torsion bestimmen. Hierauf wird ein Tischchenpaar gesenkt und abgelesen, gehoben und wieder die Nulllage bestimmt; hierauf senkt man die anderen beiden Tischchen, liesst ab und bestimmt wieder die Nulllage etc. wie bei Kirchhoff. P sei die Belastung in Gramm und t die Temperatur.

t^0	P	X'	Y'	X''	Y''
22	0	144,1	71,1	84,9	67,0
	100	121,2	43,3	109,0	95,0
	0	144,0	71,1	84,9	67,0
	100	120,6	99,3	107,7	38,9

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. **108.** p. 376. 1859.

t	P	X'	Y'	Y''	X''
22	0	143,7	71,1	84,4	67,0
	100	121,0	43,2	108,7	95,0
	0	143,8	71,1	84,4	67,0
	100	120,5	99,3	107,6	38,8
22	0	143,6	71,2	84,3	67,0

Als Mittel aus den Nulllagen und entsprechenden Stellungen ergiebt sich:

t'	P	X'	Y'	X''	Y''
	0	143,84	71,10	84,58	67,00
22	100	121,10	43,25	108,85	95,00
	100	120,55	99,30	107,65	38,85

Die Differenz zwischen Nulllage und den Ablesungen unter X liefert, aus den vier Differenzen das Mittel genommen, die Biegung B des Stabes in Scalentheilen; analog liefern die Y die Torsion T.

$$B = 23{,}34\,, \quad T = 28{,}05\,.$$

Durch Messung wurde gefunden:

$$s = 149{,}3 \text{ mm}\,, \quad 2\,l = 140 \text{ mm}.$$

Nach der angeführten Formel ergiebt sich:

$$\mu = 0{,}282, \text{ bei } 22^0 \text{ C}.$$

Kirchhoff findet für federharten Stahl 0,294. Hierauf wird der Stab auf höhere Temperatur gebracht und ebenso die Messung vorgenommen. Im Folgenden sollen B und T mitgetheilt werden.

$s = 149{,}3$ mm, $2\,l = 140$ mm. $P = 100$ g.

t^0	B	T	μ	Datum
22	23,34	28,05	0,282	4. Dec. 11^h
120	24,19	28,98	0,278	4. „ 12
22	23,31	27,96	0,279	5. „ 9

Zu bemerken ist noch, dass die Stäbe um ihre Längsaxe um 90^0 *nicht* gedreht wurden, da ja ein absoluter Werth von μ nicht angestrebt wird.

Bei einer Belastung von 200 g ergab sich:

$P = 200$ g.

t^0	B	T	μ	Datum
20	23,33	27,92	0,276	7. Dec. 4^h
120	24,13	28,87	0,276	10. „ 5

wobei B und T für die Hälfte der Belastung angeschrieben sind. Es ergiebt sich also für einen gewöhnlichen Stahlstab, der vorher nicht ausgeglüht wurde, die bemerkenswerthe Thatsache, dass auf μ eine Temperaturdifferenz von 100° gar keinen, oder sogar einen entgegengesetzten Einfluss ausübt, als erwartet wurde, da μ mit steigender Temperatur wächst.

b) Ein Stahlstab von genau derselben Qualität wird auf den „Normalzustand" gebracht, was ungefähr eine Woche Zeit kostete, indem derselbe jeden Tag viele Stunden in ganz schwacher Rothgluth erhalten werden musste.

Zu bemerken ist, dass bei Berechnung von μ die Ausdehnung von s und l durch die Hitze berücksichtigt wurde. Die Beobachtungen erfolgen von 20 zu 20°.

$s = 149{,}5$ mm, $2\,l = 140$ mm $P = 100$ g.

t^0	B	T	μ	Datum
20	20,02	23,55	0,256	23. Juli 11^h
40	20,16	23,71	0,257	23. „ 3
20	20,05	23,56	0,255	24. „ 9
60	20,30	23,86	0,255	24. „ 11
20	20,09	23,58	0,254	25. „ 3
80	20,38	23,99	0,258	25. „ 5
20	20,02	23,59	0,259	26. „ 9
100	20,48	24,11	0,257	26. „ 11
20	20,03	23,58	0,258	26. „ 3
120	20,58	24,29	0,261	26. „ 6
20	20,04	23,57	0,256	27. „ 9
150	20,85	24,59	0,259	27. „ 11
20	20,08	23,60	0,255	27. „ 4

Für 20° als Mittel ergiebt sich $\mu = 0{,}256$. Katzenelsohn findet für ausgeglühten Eisendraht 0,270 und für 100° eine Aenderung von etwa 3,8 Proc., hier finden wir eine solche von ca. 2 Proc. Derselbe Werth ergab sich als Mittel grösserer Beobachtungsreihen an anderen Stäben. Thermoelastische Nachwirkungen sind hier unverkennbar vorhanden und drohen die geringe Aenderung von μ bezüglich der Temperatur zu überdecken. Ersichtlich ist ferner die grosse Umänderung der elastischen Verhältnisse des Materials durch das Ausglühen.

2. Kupfer.

Aus dickem Kupferdraht, 3,82 mm stark, werden entsprechend lange Stäbe herausgeschnitten und versucht sie auf

den Normalzustand zu bringen. Beistehende Tabelle gibt die Beobachtungen an einem solchen Stabe wieder.

$s = 149{,}3$ mm, $2l = 140$ mm. $P = 50$ g.

t^0	B	T	μ	Datum
20	12,02	15,10	0,340	1. August 10^h
40	12,02	15,17	0,346	1. „ 12
20	12,03	15,05	0,331	1. „ 4
60	12,06	15,32	0,355	1. „ 6
20	11,86	15,03	0,351	2. „ 9
80	12,14	15,42	0,355	2. „ 10
20	11,92	15,05	0,346	2. „ 12
100	12,29	15,57	0,352	2. „ 4
20	11,92	14,99	0,341	2. „ 6
120	12,41	15,67	0,347	3. „ 9
20	11,80	14,96	0,352	3. „ 10
150	12,53	16,08	0,370	3. „ 12
20	11,64	14,86	0,361	3. „ 4

Als Mittel für 20° erhält man $\mu = 0{,}346$. Kupfer lässt sich auf einen Normalzustand nur sehr schwer bringen, μ schwankt sehr unregelmässig. Man kann für 100° eine Zunahme von ca. 4 Proc. annehmen, wie weitere Beobachtungen ergeben haben. Katzenelsohn findet für Messing 3,8 Proc.

3. Silber.

Chemisch reines Silber in Drahtform, 4,36 mm stark, wurde ebenso behandlt. wie die vorhergehenden Metalle.

$s = 150{,}0$ mm, $2l = 140{,}0$ mm. $P = 50$ g.

t^0	B	T	μ	Datum
20	10,66	13,34	0,337	27. Jan. 3^h
40	10,85	13,63	0,346	27. „ 5
20	10,68	13,20	0,324	28. „ 5
60	10,93	13,79	0,352	29. „ 11
20	10,52	13,16	0,340	30. „ 9
80	11,26	14,35	0,366	30. „ 10
20	10,65	13,62	0,370	30. „ 11
100	11,45	14,65	0,372	30. „ 5
20	10,42	13,15	0,352	2. Febr. 4
120	11,89	15,31	0,381	2. „ 6
20	10,39	13,15	0,356	5. „ 11

Für reines Silber erhält man als Mittel für 20° $\mu = 0{,}346$, die Zunahme für 100° ist ca. 10 Proc. in Uebereinstimmung mit weiteren Beobachtungen. Katzenelsohn findet für Silber-

draht, der mit etwas Kupfer legiert ist 12 Proc. Den Silberstab höherer Temperatur auszusetzen war nicht möglich, da das Silber dauernde Deformationen erlitt und plastisch wurde. Aehnliches zeigte sich bei Kupfer, nur nicht in diesem Maasse.

4. Nickel.

Für einen runden Nickelstab, 5,0 mm stark, ergab sich folgendes:

$s = 156{,}4$ mm, $2l = 140$ mm $P = 200$ g

t	B	T	μ	Datum
20	10,17	12,13	0,332	17. März 2^h
40	10,25	12,21	0,331	17. „ 3
20	10,22	12,16	0,329	17. „ 5
60	10,34	12,36	0,336	17. „ 6
20	10,32	12,09	0,309	18. „ 11
80	10,39	12,43	0,337	19. „ 12
20	10,20	12,11	0,326	20. „ 10
100	10,51	12,51	0,330	20. „ 12
20	10,13	12,18	0,343	21. „ 12
120	10,56	12,64	0,337	21. „ 4
20	10,19	12,16	0,333	21. „ 6

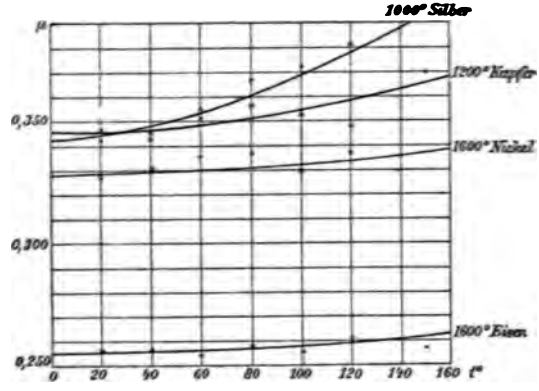
Der Mittelwerth von μ bei 20° ist 0,329, und die Zunahme für 100° etwa 2,4 Proc. als mittlerer Werth aus weiteren Reihen.

Einer grösseren Auswahl von Metallen zur Untersuchung setzte gleich der Umstand Grenzen, dass nur eine beschränkte Anzahl sich in Stabform zu elastischen Versuchen eignet, und aus dieser kleinen Anzahl nur wenige bei höherer Temperatur keine dauernden Deformationen erleiden. Ebenso liess es der grosse Umfang des Apparates unzweckmässig erscheinen, mit der Temperatur auf Null Grad und tiefer zu gehen. — So ergeben sich von selbst die Grenzen der Anwendbarkeit der Kirchhoff'schen Methode.

Wir stellen den Gang von μ als Function der Temperatur graphisch dar; μ wächst mit der Temperatur und nähert sich wie man vermuthet, allmählich $^1/_2$, wenn die Temperatur sich der Schmelztemperatur nähert. Die Zahlen an den Curven angeschrieben sind die Schmelztemperaturen und es ergiebt sich, dass die Curven der Metalle, deren Schmelztemperatur niedriger liegt, steiler ansteigen. Die Curven von Eisen und

Nickel laufen parallel; ihre Schmelztemperatur ist auch fast dieselbe.

Die Kupfer- und Silbercurve schneiden sich ohne Zweifel: es gibt also für Kupfer und Silber eine Temperatur, bei welcher das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bei



beiden Metallen dasselbe ist. Ob dieser Umstand wohl mit der Legirbarkeit zweier Metalle zusammenhängt — wer kann das wissen? — Diese Untersuchungen mit dem Kirchhoff-schen Apparate auszuführen erschien unzweckmässig, abgesehen von dem grossen Zeitaufwande, den diese Beobachtungen erfordern.

München, physik. Inst. d. techn. Hochschule 1894.

2. *Ueber die mechanische Wirkung der Wellen auf ruhende Resonatoren. I. Electromagnetische Wellen; von Peter Lebedew.*

Die mechanischen Kräfte der Anziehung und Abstossung, welche eine Wellenbewegung auf einen mitschwingenden Körper ausübt, sind nur für den Fall akustischer Resonatoren von Dvořák[1]) untersucht worden; für electrische Schwingungen hat der entsprechende Versuch von Boys, Briscoe und Watson[2]) trotz der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Methode kein positives Resultat ergeben, wenngleich dasselbe nach den Versuchen von Hertz[3]) nicht ausgeschlossen erschien.

Es schien mir von Interesse, die genannten mechanischen Kräfte nach einem einheitlichen Plane für verschiedene Arten von Wellenbewegungen zu untersuchen, und zwar für den einfachsten Fall, wo ein Wellenzug auf einen ruhenden, auf die Schwingungsquelle nicht merklich zurückwirkenden Resonator fällt und zu ermitteln, in welcher Weise die Vorzeichen und die Grössen dieser Kräfle von der Resonanz abhängig sind. Die vorliegende Abhandlung bezieht sich auf electromagnetische Resonatoren.

An dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Dr. A. Sokolow für die Freundlichkeit, mit welcher er mir stets die erforderlichen Apparate zur Verfügung stellte, meinen besten Dank sagen.

I. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die folgende: Ein Hertz'scher Primärleiter, der wegen seiner grossen Dämpfung nicht unmittelbar als Wellenquelle verwendet werden kann, erregt einen auf ihn abgestimmten Metallkörper —

1) V. Dvořák, Pogg. Ann. **157**. p. 53. 1876; Wied. Ann. **3**. p. 328. 1878.

2) C. V. Boys, A. E. Briscoe and W. Watson, Phil. Mag. (5) **31**. p. 50. 1891; Beibl. **15**. p. 444. 1891.

3) H. Hertz, Wied. Ann. **42**. q. 407. 1891.

den *Vibrator* — welcher die Schwingungen lange beibehält und deshalb mit Vortheil als Schwingungsquelle von unveränderlicher Periode dient; ein sehr leichter *Resonator*, dessen Periode in üblicher Weise durch Messung von Drahtwellen ermittelt werden kann, ist an einem Torsionsfaden in der Nähe des Vibrators so aufgehängt, dass die Schwingungen des letzteren den Resonator erregen und die entstehenden mechanischen Kräfte ihn zugleich drehen — die beobachteten Torsionswinkel dienen als Maass der wirkenden mechanischen Kräfte.

Die Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, dass der Resonator schrittweise verändert wurde und jedesmal seine Periode und die entsprechende mechanische Wirkung bestimmt wurde; die Beobachtungen ergeben somit direct die gesuchte Abhängigkeit der mechanischen Kräfte von der Resonanz.

Bei der experimentellen Durchführung dieser Beobachtungsreihen stösst man auf die Schwierigkeit, dass die Erregung des Vibrators, dank der wechselnden Beschaffenheit des Primärfunkens, unregelmässig veränderlich ist; um die einzelnen Torsionsbeobachtungen miteinander vergleichen zu können, wurde die Erregung des Vibrators stets durch einen Apparat controllirt, welcher einem Inductionsdynamometer resp. einem Electrometer nachgebildet war — er möge im Folgenden als *Indicator* bezeichnet werden; die Wirkung des Vibrators auf den Indicator und auf den Resonator wurden gleichzeitig beobachtet und dann die Ausschläge des letzteren auf einen constanten Ausschlag des ersteren reducirt.

Da die Untersuchung der Wirkung einer electromagnetischen Schwingung für den allgemeinen Fall, wo die magnetischen und die electrischen Componenten gleichzeitig auf den Resonator einwirken, wenig übersichtlich ist, wurde die Versuchsanordnung so getroffen, dass in dem einen Falle *nur* die magnetische Componente erregend und drehend wirken konnte, während in dem anderen Falle *nur* die electrische; die behufs Veränderung der Wellenlänge erforderlichen Abänderungen des Resonators wurden umgekehrt nur an electrischen resp. an magnetischen Theilen desselben vorgenommen. Die Apparate, welche diesen Bedingungen genügen, mögen im Nachfolgenden entsprechend als „magnetische" resp. als „electrische" bezeichnet werden.

II. Die Apparate.

1. *Der Erreger* (*Primärleiter*) erhielt folgende Einrichtung: Zwei Zinkstreifen Z_1 und Z_2 (je 20 cm breit und 45 cm lang) wurden auf die in Fig. 1 dargestellte Form gebogen und durch Ebonitklemmen E_1 und E_2 miteinander verbunden; um schädliche Funken zu vermeiden, waren die Zinkstreifen durch eine dünne (in die Fig. 1 nicht eingezeichnete) Ebonitwand getrennt. Bei dieser Anordnung ist eine geringe Selbstinduction mit einer erheblichen Capacität so vereinigt, dass für jedes Element dc des Condensators der durch die Funkenstrecke gehende Stromkreis (in der Fig. 1 punktirt angedeutet) eine angenähert constante Länge und Selbstinduction hat; die electrostatische Fernwirkung ist sehr gering, wenn der mit der äusseren Belegung Z_1 verbundene Pol des Inductoriums zur Erde abgeleitet ist. Nach dem Vorgange von Klemenčič [1]) sprang der Funke bei F zwischen zwei Platincalotten über; zur Erregung diente ein kleines Inductorium, welches, durch drei Accumulatoren gespeist, 40 Entladungen pro Secunde gab. Die Wellenlänge dieses Primärleiters war ca. $\lambda = 350$ cm.

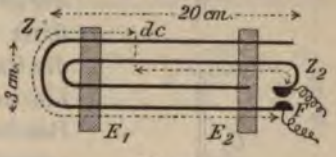


Fig. 1.

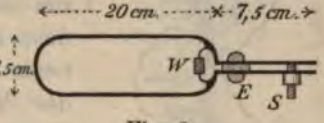


Fig. 2.

2. *Der magnetische Vibrator*, welcher über dem beschriebenen Primärleiter angebracht war und durch diesen erregt wurde, bestand aus einem Zinkstreifen (20 cm breit, 65 cm lang), wie Fig. 2 zeigt; durch Ebonitklemmen E wurde das Ganze zusammengehalten; zur Einstimmung auf den Erreger dienten Ebonitschrauben S, durch welche der Plattenabstand des Condensators (ca. 2 mm) verändert wurde, wodurch die Wellenlänge des Vibrators von $\lambda_1 = 320$ cm bis $\lambda_2 = 380$ cm variirt werden konnte. Um die Dämpfung zu verändern, konnte ein passender Flüssigkeitswiderstand W (mit sehr kleiner Selbstinduction) eingeschaltet werden.

Die magnetische Fernwirkung dieses Vibrators kann man

1) J. Klemenčič, Wied. Ann. **42.** p. 467. 1891.

mit derjenigen eines Multiplicatorrahmens vorgleichen, wenn dieser von Wechselströmen durchflossen wird.

3. *Der magnetische Resonator* ist in Fig. 3 abgebildet. Der ganze Resonator wird von einem Glasstäbchen gehalten, welches oben mit Häkchen zum Aufhängen an den Torsionsfaden versehen ist. Sein Selbstinductionskreis J besteht aus vier Windungen feinen Silberdrahtes resp. aus einem Silberband (Dicke $=0{,}01$ mm). Der Condensator besteht aus zwei Electrometernadeln C_1 und C_2, von welchen die obere fest mit dem Glasstabe verkittet ist, während die untere um den Glasstab gedreht und in der gewünschten Lage (mittels Klebwachs) fixirt werden kann: hierdurch lässt sich die Capacität des Condensators und mithin auch die Periode des Resonators (im Bereiche von $\lambda_1 = 280$ cm bis $\lambda_2 = 420$ cm) verändern.

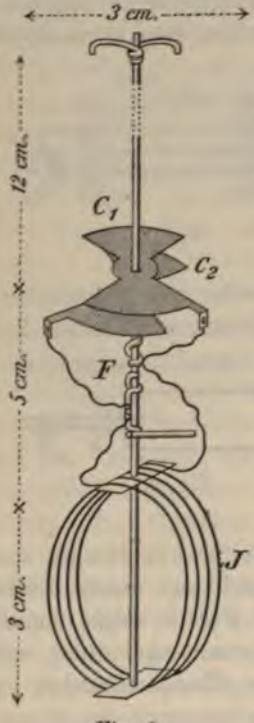


Fig. 3.

Wie ersichtlich, ist die Anordnung so getroffen, dass die electrische Componente der Schwingung keine Drehung um den Torsionsfaden ausführen kann, dass also nur die magnetische Componente in Betracht kommt. Zum Zweck der Wellenlängenbestimmung ist eine Funkenstrecke F angebracht: der Funke springt zwischen zwei Platinösen über, welche durch einen Drahtvorsprung genügend fein eingestellt werden können; während der Torsionsbeobachtungen sind diese Platinösen weit auseinandergezogen. Der ganze Resonator wiegt 1,0 bis 1,2 g. Er wurde in 8 cm Entfernung über dem magnetischen Vibrator so aufgehängt, dass seine Windungsebene einen Winkel von 45° mit derjenigen des letzteren bildete.

Wir können diesen Resonator mit der Rolle eines Inductionsdynamometers vergleichen, deren Enden nicht miteinander, sondern mit einem Condensator verbunden sind, wodurch das System eine Eigenperiode bekommt.

4. *Der magnetische Indicator* war ein geschlossener Ring ($D = 15$ mm) von feinem Silberdraht und wurde in derselben Orientirung wie der Resonator jedoch im Innern des magnetischen Vibrators an einem Torsionsfaden aufgehängt; der Apparat ist demnach ein einfaches Inductionsdynamometer.

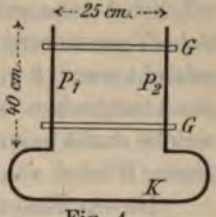


Fig. 4.

5. *Der electrische Vibrator*, welcher von dem unter ihm aufgestellten Primärleiter (1) erregt wurde, bestand (Fig. 4) aus zwei Zinkplatten P_1 und P_2 (40×40 cm), die durch ein Kupferband A (20 cm breit, 55 cm lang) miteinander verbunden waren und durch vier Glasstäbe $G\,G$ in 25 cm Abstand gehalten wurden; zwischen ihnen bildete sich ein electrisches Feld von genügender Ausdehnung und Intensität. Seine Wellenlänge $\lambda =$ ca. 350 cm.

6. *Der electrische Resonator* (Fig. 5) wird von einem dünnen, mit Aufhängehäkchen versehenen Glasstabe getragen. Sein Selbstinductionskreis J ist ein langes Solenoid von dünnem Silberdrahte; als Condensator dienen zwei Cylinderquadranten C_1 und C_2, welche zur Verminderung des Trägheitsmomentes nicht aus massiven Blechen, sondern je aus fünf sehr leichten (2 mm breiten und 0,01 mm dicken) Aluminiumbändern bestehen, die zwischen zwei 8-förmigen Glashaltern $G\,G$ gespannt sind.

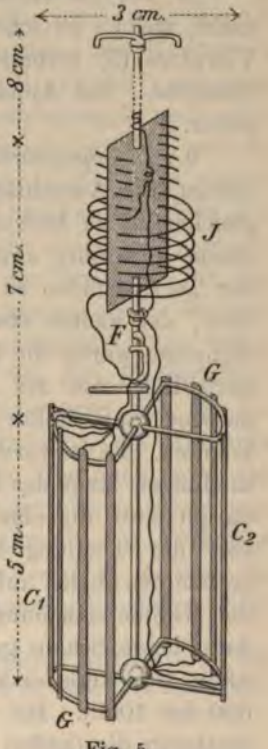


Fig. 5.

Wie aus der Anordnung ersichtlich ist, können in diesem Falle nur die electrischen, nicht die magnetischen Kräfte eine Drehung um den Torsionsfaden ausüben. Die Funkenstrecke F ist in derselben Weise wie bei dem magnetischen Resonator (3) eingerichtet. Um die Wellenlänge dieses Resonators im Bereiche von $\lambda_1 = 280$ cm bis $\lambda_2 = 440$ cm zu ver-

ändern, werden die einzelnen Windungen des Solenoids weggeschnitten resp. neue Drahtstücke hinzugefügt und die Enden möglichst nahe an dem Glashalter verlöthet, wodurch keine merkliche Veränderung des Trägheitsmomentes entstand: sein Totalgewicht war 0,8 *g*. Der Resonator wurde zwischen den Platten des electrischen Vibrators (5) so aufgehängt, dass die Ebene, welche durch seine Axe geht und die Cylinderquadranten halbirt einen Winkel von 45° mit den Kraftlinien des Feldes bildete.

Diesen Resonator können wir als eine Electrometernadel auffassen, deren Hälften nicht direct, sondern durch einen Leiter mit genügender Selbstinduction verbunden sind, wodurch das System die geforderte Eigenschwingung bekommt.

8. *Der electrische Indicator* war eine kurze Electrometernadel, welche zwischen zwei mit den Platten des electrischen Vibrators (5) verbundenen Drähten an einem Torsionsfaden schwebte. Der Apparat war demnach ein einfaches Electrometer.

9. *Die Spiegelablesung.* Da es bei den Messungen darauf ankam, die Ausschläge des Resonators und die des Indicators gleichzeitig zu beobachten, habe ich versucht beide Scalen mit einem Fernrohre abzulesen. Das Fernrohr war in der Ebene der Torsionsfäden so aufgestellt, dass der eine Spiegel etwas über, der andere etwas unter der optischen Axe lag; in der Ruhelage waren die Spiegelnormalen etwas nach rechts resp. nach links von der Fernrohraxe herausgedreht, sodass zwei passend aufgestellte Scalen gleichzeitig beobachtet werden konnten. Es ist vortheilhaft, dass im Fernrohre die Millimetertheilungen längs des Horizontalfadens fast zusammenstossen — darum muss die eine Scala die Bezifferung *unter*, die andere *über* der Theilung haben: es empfiehlt sich, die so eingerichteten Scalen auf breite Latten aufzuziehen und hart bis an die Millimetertheilung zu schwärzen: im Fernrohre erscheinen dann beide Scalen ganz scharf; um Irrthümern vorzubeugen, wählt man verschiedene Bezifferung (von 0 bis 500 resp. von 500 bis 1000). Bei meinen Beobachtungen habe ich den Indicatoren die (halbe) Schwingungsdauer von 10 Secunden, den Resonatoren von 12 bis 18 Secunden gegeben: die Umkehrpunkte beider Ausschläge liessen sich recht bequem nacheinander ablesen.

Die Resonatoren und Indicatoren waren vor Luftströmungen geschützt, die ersteren durch einen doppelwandigen Pappkasten; um beim Einsetzen und Herausheben des Resonators den Torsionsfaden nicht zu beschädigen, war eine Gabel angebracht, welche analog wie die Arretirvorrichtung einer Waage wirkte.

Die Torsionsfäden waren aus Quarz; der Quarzfaden, welcher für die Resonatoren diente, gab eine (halbe) Schwingungsdauer von 17 Secunden, wenn er mit einem Kreisring von 3 cm Durchmesser und 0,26 g Gewicht belastet war.

III. Die Messung der Wellenlängen.

a) Die Vorversuche.

Bei der Bestimmung der Wellenlängen der Resonatoren, welche Dank der Entdeckung von Sarasin und de la Rive [1]) sich in so einfacher Weise durch Beobachtung der Knoten an Drähten ausführen lassen, haben sowohl Bjerknes [2]) als auch Blondlot [3]) und Perot [4]) für ihre Bestimmungen nach dem Vorgange von Hertz [5]) solche Primärleiter gewählt, welche mit den zu untersuchenden Resonatoren in Resonanz waren. Demgegenüber hat Birkeland [6]) darauf hingewiesen, dass das Gesetz von Sarasin und de la Rive nicht streng gilt, namentlich nicht in der unmittelbaren Nähe der Resonanz: ist die Wellenlänge des Primärleiters erheblich kleiner als die Wellenlänge des Resonators, so weicht die gemessene Grösse wenig von ihrem wahren Werthe ab; ändern wir den Primärleiter, sodass seine Wellenlänge wächst, so finden wir, dass die gemessene Wellenlänge des Resonators abnimmt, ein Minimum erreicht, um beim Uebergange über die Resonanz rasch ihr Maximum zu erlangen und weiter wieder, gegen einen constanten Endwerth convergirend, abzunehmen; das Verhalten ist in Fig. 6 veranschaulicht: als Abscissen $P_1 P_2$ sind die Wellenlängen des Primärleiters, als Ordinaten, die entsprechen-

1) E. Sarasin und L. de la Rive, Archives de Genève (3) **23.** p. 113. 1890; Beibl. **14.** p. 419. 1890; Archives de Genève (3) **29.** p. 441; 1893; Beibl. **17.** p. 967. 1893.

2) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 78. 1891.

3) R. Blondlot, Journ. de Phys. (2) **10.** p. 558. 1891.

4) A. Perot, Compt. rend. **114.** p. 1528. 1892.

5) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 558. 1888

6) R. Birkeland, Wied. Ann. **47.** p. 611. 1892.

den gemessenen Wellenlängen des Resonators aufgetragen. Unter Umständen können diese Abweichungen, nach Birkeland, $\pm$ 0,04 λ erreichen; meine diesbezüglichen Untersuchungen ergaben, dass diese Abweichungen mit wachsender Dämpfung des Primärleiters abnehmen — ich habe deshalb diese Dämpfung zu vergrössern gesucht, indem ich in seine Strombahn Flüssigkeitswiderstände einschaltete und nach Bjerknes [1]) die Collectorplatten der Drahtleitung denen des Primärleiters möglichst näherte, wodurch die Abweichungen anf $\pm$ 0,003 λ zurückgingen; um sich auch von diesen Schwankungen zu befreien, habe ich alle Messungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen des Primärleiters, welche angenähert 0,1 λ über resp. unter der Resonanz lagen, ausgeführt und das Mittel genommen.

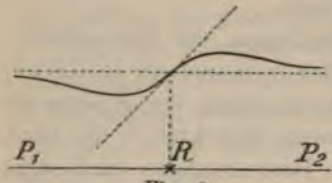


Fig. 6.

Was die Eigenschwingungen des Lecher'schen Systemes anbelangt, welche nach Ebert und Wiedemann [2]) einen sehr complicirten Verlauf haben, so musste ich bald nach den ersten Versuchen auf kurze Drähte verzichten. Für lange (6 bis 8 λ) Drähte habe ich die Wirkung der am „offenen" Ende reflectirten Welle besonders untersucht, indem ich die Drähte mit einem Metallblech überbrückte (hinter dieser Brücke war keine electrische Bewegung wahrnehmbar — in electrischer Beziehung endeten hier die Drähte) und verlängerte sie durch Vorschieben dieser Brücke von 25 zu 25 cm; es ergab sich, dass die gemessene Wellenlänge des Resonators nicht constant ist, sondern im Bereiche von $\pm$ 0,03 λ periodisch schwankt, wie es Fig. 7 veranschaulicht: als Abscisse $L_1 L_2$ ist die hinzugefügte Drahtlänge, als Ordinaten die entsprechenden gemessenen Wellenlängen λ des Resonators aufgetragen. Nach zahlreichen Versuchen die am „offenen" Ende reflectirte Welle

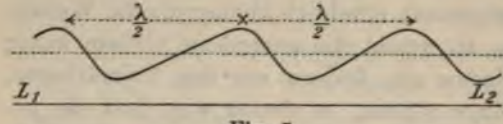


Fig. 7.

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 524. 1891.
2) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **48.** p. 570. 1893.

durch Einschalten von Flüssigkeitswiderständen zu schwächen, hat sich die folgende Anordnung als allen Anforderungen genügend erwiesen: das Lecher'sche System ist nicht von Kupferdrähten, sondern von langen dünnen *Eisendrähten* gebildet, in welchen die fortschreitenden Wellen, nach Birkeland [1]), bedeutend gedämpft werden, — die reflectirte Welle wird bei dem zweimaligen Durchlaufen der Drahtleitung so stark geschwächt, dass ihr Einfluss auf die gemessene Wellenlänge des Resonators unmerklich wird; die obengenannten periodischen Schwankungen (Fig. 7) waren thatsächlich ca. zehnmal kleiner geworden (d. h. $\pm 0{,}003\,\lambda$) und sanken somit unter die zufällige Abweichung der Einzelbeobachtungen.

Die Resultate dieser Vorversuche ergeben, dass man ohne Rücksicht auf die Periode des Primärleiters und auf die Eigenschwingung des Lecher'schen Systemes zu nehmen, bei der bisher üblichen Versuchsanordnung die Wellenlänge des Resonators mitunter mit einem zufälligen Fehler von $\pm 0{,}05\,\lambda$ bestimmen kann; berücksichtigt man die genannten Factoren in angegebener Weise, so lässt sich die gesuchte Wellenlänge bis auf $\pm 0{,}003\,\lambda$ frei von systematischen Fehlern bestimmen.

b) Die definitive Anordnung.

Der Primärleiter des Lecher'schen Systemes bestand (Fig. 8) aus zwei parallelen Messingröhren (50 cm lang, in 6 cm Abstand), welche eine an einer Theilung verstellbare,

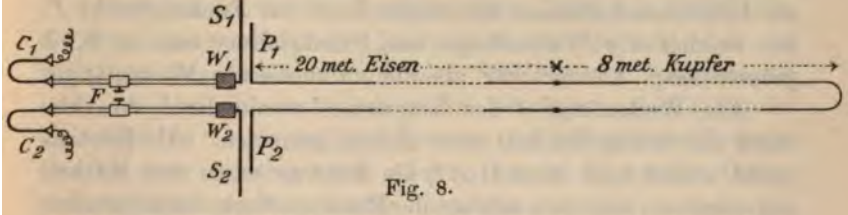


Fig. 8.

nach Sarasin und de la Rive [2]) in Vasilinöl tauchende Funkenstrecke F trugen und, nach Töpler [3]) durch zwei Flüssigkeits-

1) K. Birkeland, Compt. rend. **116.** p. 93. 1893; Beibl. **17.** p. 1099. 1893.

2) E. Sarasin und L. de la Rive, Compt. rend. **115.** p. 439. 1892; Arch. de Genève (3) **28.** p. 306. 1892; Beibl. **17.** p. 597. 1893.

3) A. Töpler, Wied. Ann. **46.** p. 467. 1892.

capillaren C_1 C_2 mit dem Inductorium verbunden waren; durch zwei Flüssigkeitswiderstände W_1 und W_2 (von je ca. 150 Ohms) waren diese Messingröhren mit kreisrunden ($D = 30$ cm) Zinkscheiben S_1 und S_2 verbunden. Diesen Scheiben standen die Collectorplatten P_1 und P_2 gegenüber und von diesen letzteren führten zwei je 20 m lange, 0,6 mm dicke *Eisendrähte*, welche parallel, in 6 cm. Abstand in einer weiten Schleife im Arbeitsraume aufgespannt waren; an die Eisendrähte waren 0,6 mm dicke, je 8 m lange *Kupferdrähte* angelöthet, deren freie Enden miteinander verbunden waren; an diesen wurde die Knotenbestimmung ausgeführt. Die ganze Leitung befand sich möglichst weit (mindestens 0,8 m) von den Wänden; auf Parallelismus der Drähte war besonders geachtet um die schädlichen „inneren Reflexionen", welche nach v. Geitler [1]) erhebliche Beträge erlangen können, zu umgehen. Um bei wiederholten Einstellungen störende Anhaltspunkte zu vermeiden, war der Maassstab auf den einen Kupferdraht selber aufgetragen, in Form von kleinen, bei gedämpften Lichte unsichtbaren Drahtringen, welche in je 50 cm Abstand befestigt waren; ein anlegbarer Holzmaassstab ermöglichte die genaue Ablesung der Einstellungsmarken.

Die Wellenlängen, welche dem beschriebenen Primärleiter (Fig. 8) bei verschiedenen Lagen seiner Funkenstrecke F entsprachen, wurden nach Bjerknes [2]) vermittelst eines Hülfsresonators gefunden; sie lagen im Bereiche von $\lambda_1 = 260$ cm bis $\lambda_2 = 460$ cm. Eine kleine graphische Tabelle gestattete ein bequemes Auffinden derjenigen Lage der Funkenstrecke F, bei welcher die Wellenlänge des Primärleiters um ca. $0{,}1\,\lambda$ grösser resp. kleiner war als die zu messende Wellenlänge.

Die Wellenlänge λ des Resonators wurde durch den Abstand des ersten Knotens vom dritten gemessen. Als Knotenpunkt wurde nach Blondlot [3]) die Mitte zwischen zwei Marken angenommen, zwischen welchen der Resonatorfunke verschwindet; aus vielen hunderten von Beobachtungen geht hervor, dass man diesen „dunklen Gang" des Resonators nicht zu klein wählen darf — am geeignetsten ist er zu $0{,}15\,\lambda$ zu nehmen.

1) J. v. Geitler, Wied. Ann. **49**. p. 195. 1893.
2) V. Bjerknes, l. c. p. 78.
3) R. Blondlot, l. c. p. 558.

Die mittlere Abweichung einer Einzelbeobachtung lässt sich bei einiger Uebung unschwer auf $\pm 0{,}005\,\lambda$ ($\pm$ 2 cm) bringen.

Die Bestimmung der Wellenlänge eines Resonators setzte sich aus folgenden Operationen zusammen. Zuerst wurde die Wellenlänge des Resonators bei beliebiger Lage des Primärfunkens angenähert bestimmt; hierauf wurde der Funke des Primärleiters so fixirt, dass die Wellenlänge des letzteren angenähert $0{,}1\,\lambda$ grösser resp. $0{,}1\,\lambda$ kleiner war, als die gemessene Wellenlänge des Resonators. Bei diesen zwei Lagen des Primärfunkens wurde der Knotenabstand je viermal bestimmt; die Mittel beider Reihen wurden zum Gesammtmittel vereinigt.

Die so gemessene Wellenlänge gilt für den Resonator, wenn sein Funkenmikrometer eine bestimmte Stellung hat. Verändern wir die Länge des Mikrometerfunkens und bestimmen die Wellenlänge abermals (indem wir der leichteren Beobachtung wegen auch den Erregerfunken des Primärleiters entsprechend abändern), so finden wir keine nennenswerthe Differenz. Entfernen wir die Mikrometerösen auf 2—3 mm, wie es für die „Torsionsbeobachtungen" nothwendig ist, so ändern wir die Wellenlänge des Resonators wahrscheinlich nur sehr wenig; die relativen Grössen, auf die es ankommt, werden dadurch kanm beeinflusst.

IV. Die Beobachtungen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Verhältniss der Torsionsausschläge des Resonators und des Indicators sowohl von dem Abstande und der Stellung des Erregers als auch von der Beschaffenheit seines Funkens unabhängig ist und dass die electrostatische Ladung (bei übergrösser Funkenstrecke) sich nicht geltend macht, konnte ich zu der Untersuchung mechanischer Kräfte übergehen.

Eine jede Einzelbeobachtung bestand aus einer Wellenlängenbestimmung des Resonators, welche, wie oben (III b) angeführt, sich aus acht Einzelbeobachtungen zusammensetzte und aus der Messung der Torsionskräfte; diese letztere wurde in folgender Weise vorgenommen: nachdem der Resonator an den Torsionsfaden angehängt war, wurde abgewartet, bis sich Resonator und Indicator beruhigten, ihre Ruhelage notirt und

das Inductorium durch Stromschluss in Gang gesetzt; nach 10 Sec., mit dem zehnten Schlage eines Metronoms, wurde der Strom unterbrochen und der Umkehrpunkt des Indicators und der des Resonators abgelesen; diese Beobachtung wurde achtmal widerholt.

Um den Verlauf der Messungen zu illustriren, möchte ich hier etwas abgekürzt zwei Beobachtungsprotocolle anführen, welche sich auf weiter unten mitgetheilte Tabellen beziehen.

Magnetischer Resonator.
(Tab. I Beob. Nr. 3.)

P	λ	J	R	$R_{J=180}$
300	333	184	+ 8,3	+ 8.1
	329	183	7,2	7,1
	329	180	7,7	7,7
	332	185	7,7	7,5
	331 ± 2	186	7,5	7,3
360	331	172	8,0	8,3
	334	186	7,2	7,0
	333	178	+ 7,6	+ 7,5
	328			+ 7,6
	331,5 ± 2			

$\lambda = 331$ cm ± 2; $R_{J=180} = + 7{,}6 \pm 0{,}4$

Electrischer Resonator.
(Tab. II Beob. Nr. 3.)

P	λ	J	R	$R_{J=180}$
335	372	32	− 14,5	− 18,1
	372	35	13,5	15,4
	377	40	16,7	16,7
	373	41	16,5	16,1
	374 ± 2	38	14,5	15,3
415	375	37	14,0	15,0
	378	43	16,9	14,9
	379	36	− 13,0	− 14,6
	375			− 15,7
	376,5 ± 2			

$\lambda = 375$ cm + 2; $R_{J=40} = - 15{,}7 + 0{,}9$.

Darin bedeutet

P = die Wellenlänge des Primärleiters im Lecher'schen System, bei welcher die λ = Messung ausgeführt wurde;

λ = die beobachtete Entfernung des dritten Knotens vom ersten, d. h. die Wellenlänge des Resonators;

$J =$ der beobachtete Ausschlag des Indicators in Scalentheilen;

$R =$ der beobachtete Ausschlag des Resonators bei der Torsionsbeobachtung in Scalentheilen; über das Vorzeichen vgl. weiter unten;

$R_{J=180}$, resp. $R_{J=40} =$ der berechnete Ausschlag des Resonators, welcher den Indicatorausschlägen $J = 180$ Scth. resp. $J = 40$ Scth. entsprechen müsste.

Aus dem zahlreichen Beobachtungsmaterial möchte ich im Folgenden nur zwei Beobachtungsreihen, welche sich auf den magnetischen resp. auf den electrischen Resonator beziehen, mittheilen, da die übrigen Beobachtungen *durchaus denselben Verlauf aufwiesen.*

In den Tabellen bedeutet N die Ordnungsnummer der Beobachtung, λ und R haben die oben angeführte Bedeutung. Was das Vorzeichen von R anbelangt, so ist durch (+) die Drehung nach der Richtung bezeichnet, bei welcher der Winkel zwischen den Kraftlinien des Resonators und des Vibrators verkleinert wird, d. h. sich die Windungsebene des magnetischen Resonators der des magnetischen Vibrators parallel zu stellen resp. die Quadranten des electrischen Resonators sich den Condensatorplatten des electrischen Vibrators gegenüberzustellen suchen; demnach entspricht das Vorzeichen + *der Anziehung*; für die Drehung im entgegengesetzten Sinne ist das Vorzeichen — *der Abstossung* entsprechend beibehalten. Die Fig. 9 und Fig. 10 veranschaulichen das Verhalten der mechanischen Kräfte; als Abscissen sind λ, als Ordinaten R aufgetragen; durch V ist die Wellenlänge des Vibrators bezeichnet.

Tabelle I.

Magnetischer Resonator.

N	λ	$R_{J=180}$
5	301 ± 2	+ 3,4 ± 0,4
4	311 ± 2	+ 3,8 ± 0,3
3	331 ± 2	+ 7,6 ± 0,4
2	340 ± 2,5	+ 14,8 ± 1,0
8	351 ± 2	+ 52,0 ± 3,0
1	371 ± 1,5	− 18,8 ± 0,6
7	389 ± 2	− 8,5 ± 0,2
6	414 ± 2,5	− 4,5 ± 0,3

Die Wellenlänge des magnetischen Vibrators $V = 359$ cm ± 6.

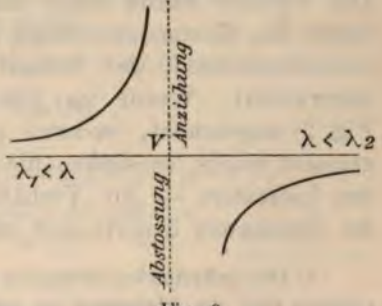


Fig. 9.

Tabelle II.
Electrischer Resonator.

N	λ	$R_{J=40}$
7	283 ± 1	+ 7,6 ± 1,3
4	323 ± 1,5	+ 14,6 ± 0,5
6	333 ± 1,5	+ 19,5 ± 2,4
4	359 ± 2	− 22,6 ± 1,4
3	376 ± 2	− 15,7 ± 0,9
2	389 ± 1,5	− 8,1 ± 0,8
1	418 ± 1,5	− 4,7 ± 0,5

Die Wellenlänge des electrischen Vibrators $V = 346$ cm ± 5.

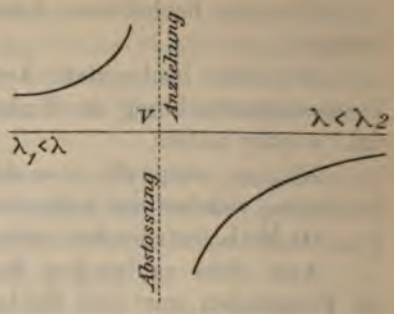


Fig. 10.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. *Die magnetischen und die electrischen Resonatoren verhalten sich gleich.*

2. *Sind sie höher gestimmt so werden sie von dem auffallenden Wellenzuge angezogen; sind sie tiefer gestimmt, so werden sie abgestossen.*[1])

3. *Die Maxima dieser entgegengesetzten Wirkungen liegen in der Nähe der Resonanz.*

Alle Versuche, den Verlauf der Curven in unmittelbarer Nähe der Resonanz zu verfolgen, führten zu keinem befriedigenden Resultate: in diesem Bereiche ist die Erregung des Resonators sehr energisch, und die Drähte, welche seinen Inductionskreis bilden, erhitzen sich so stark, dass Luftströmungen entstehen, welche den Resonator in heftigen, unregelmässigen Stössen hin- und herschleudern.

Mit dem magnetischen Resonator habe ich zahlreiche Messungen bei verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt. Der Vibrator wurde höher resp. tiefer gestimmt als der Erreger: die Maximalausschläge des Resonators verschoben sich dementsprechend, der Verlauf der Erscheinung blieb jedoch unverändert. Wurde im Vibrator ein Nebenschluss W (vgl. Fig. 2) angebracht, wodurch seine Dämpfung wesentlich vergrössert wurde, so sanken die Ausschläge des Resonators und des Indicators — ihr Verhältniss für gleiche Wellenlängen des Resonators änderte sich nicht merklich.

1) Die auftretenden drehenden Kräfte suchen die Anziehung zu vergrössern resp. die Abstossung zu verkleinern.

Auch die Versuche, welche ich anfangs mit weniger handlichen Apparaten ausführte, gaben übereinstimmend denselben Verlauf.

Eine genauere quantitative Untersuchung der Erscheinung, namentlich in der unmittelbaren Nähe der Resonanz, scheint mir ganz anderer Apparate zu bedürfen, als welche mir zur Verfügung standen.

V. Zur Theorie.

Die mechanischen Kräfte, welche ein Wellenzug auf einen Resonator ausübt und ihre Abhängigkeit von der Eigenperiode des letzteren werden der Berechnung zugänglich, wenn zwei Annahmen gemacht werden: die erste das Gesetz der Anregung des Resonators durch den Wellenzug und die zweite die mechanische Wechselwirkung der erregenden und der erregten Bewegung betreffend.

Im Nachfolgenden möge die Rechnung für den Fall durchgeführt werden, wo die erregende Kraft $f(t)$ eine gedämpfte Sinusschwingung ist und die Form hat

$$(A) \qquad f(t) = \mathfrak{a}\, e^{-\alpha t} \cos a t.$$

Hierin bedeutet $\mathfrak{a}$ die Anfangsamplitude, a ist der Schwingungszahl proportional und α die Dämpfung.

Machen wir mit Bjerknes[1]) die Annahme, dass die Erregung eines electromagnetischen Resonators denselben Gesetzen folgt wie eine gedämpfte Pendelschwingung unter dem Einflusse einer gedämpften periodischen Kraft, so lässt sie sich darstellen als Superposition einer erzwungenen Schwingung und einer freien Eigenschwingung, welche die dem Resonator eigenthümliche Schwingungszahl und Dämpfung hat. In unserem Falle ist diese Bewegung $\varphi(t)$

$$(B) \qquad \varphi(t)\, A e^{-\alpha t} \sin(a t + a') + B e^{-\beta t} \sin(b t + b').$$

Die Constanten haben folgende Werthe.

$$A = \frac{\mathfrak{a}\, a^2}{\sqrt{[b^2 + (\alpha - \beta)^2 - a^2]^2 + 4 a^2 (\alpha - \beta)^2}}$$

$$a' = \operatorname{arctg} \frac{1}{2a} \cdot \frac{a^2 - (\alpha - \beta)^2 - b^2}{\alpha - \beta}$$

1) V. Bjerknes l. c. p. 81.

$$B = -A \cdot \frac{+\sqrt{b^2 + (\alpha - \beta)^2}}{b}$$

$$b' = \operatorname{arctg} \cdot \frac{b}{a^2 + (\alpha - \beta)^2 + b^2} \cdot \frac{a^2 - (\alpha - \beta)^2 - b^2}{\alpha - \beta}$$

Hierin hat die Amplitude A dasselbe Vorzeichen wie $\beta - \alpha$ und die Epochen a' und b' liegen zwischen $+ \pi/2$ und $- \pi/2$.

Es möge weiter die Annahme gemacht werden, dass der Impuls dK der mechanischen Kräfte für jedes Zeitelement dt dem Product der erregenden und der erregten Bewegung proportional ist, mit anderen Worten, dass die Gesetze von Coulomb und Ampère gelten. Es sei also

$$(C) \qquad dK = f(t)\varphi(t)dt.$$

Verstehen wir unter „Bewegung" den magnetischen resp. den electrischen Polarisationszustand des Mediums, wie er durch die erregende und die erregte Schwingung bedingt wird, so müssen wir den Impuls dK als eine *anziehende Kraft* auffassen, da wir zwei Polarisationen gleichgerichtet nennen, wenn ihre Kraftlinien einen spitzen Winkel bilden und dann die wirkenden mechanischen Kräfte einer Anziehung entsprechen. Es braucht hier wohl kaum erwähnt zu werden, dass man zu denselben Resultaten gelangt, wenn man nicht die Polarisation, sondern die Erscheinung der Induction resp. der electrischen Ladung im Resonator verfolgt.

Handelt es sich darum, den Totalimpuls K für eine Zeitdauer zu berechnen, während welcher die electrischen Schwingungen bis auf einen verschwindenden Bruchtheil absterben, so ist es statthaft und für die Rechnung vortheilhaft die Integration bis $t = \infty$ zu erstrecken.

$$(D) \qquad K = \int_0^\infty f(t)\varphi(t)dt.$$

Die Grösse K ist der *anziehenden Kraft* direct proportional.

Die Integration lässt sich ohne Weiteres auf die Cauchy'schen Integrale zurückführen und ergiebt.

$$(1) \quad K = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{A\,a}{2}\left[\dfrac{\sin a'}{2\alpha} + \dfrac{\alpha \sin a' + a \cos a'}{2(\alpha^2 + a^2)}\right] \\ + \dfrac{B\,a}{2}\left[\dfrac{(\alpha+\beta)\sin b' + (b-a)\cos b'}{(\alpha+\beta)^2 + (a-b)^2} + \dfrac{(\alpha+\beta)\sin b' + (a+b)\cos a'}{(\alpha+\beta)^2 + (a+b)^2}\right] \end{array} \right\}$$

Dieser Ausdruck lässt sich wesentlich vereinfachen, wenn wir uns auf nicht zu grosse Abweichungen von der Resonanz beschränken und die Dämpfung α und β als klein voraussetzen. Dann können wir die Glieder, welche a^2 resp. $(a+b)^2$ im Nenner haben, den anderen gegenüber vernachlässigen und die Constanten abgekürzt setzen.

$$B = -A$$

$$\operatorname{tg} b' = \operatorname{tg} a'$$

und erhalten nach passenden Umformungen.

$$(2) \qquad K' = \frac{\mathfrak{a}^2 (b^2 - a^2)\, a^2}{(b^2 - a^2)^2 + 4\, a^2 (\alpha - \beta)^2} \left[\frac{1}{2\,\alpha} - \frac{2\,\beta}{(\alpha+\beta)^2 + (b-a)^2} \right].$$

In unmittelbarer Nähe der Resonanz vereinfacht sich der Ausdruck (2) noch weiter, sofern wir $(b^2 - a^2)$ durch $2\,a\,(b-a)$ ersetzen können. Es wird dann

$$(3a) \qquad K'_R = \frac{\mathfrak{a}^2}{4\,\alpha} \cdot \frac{a\,(b-a)}{(\alpha+\beta)^2 + (b-a)^2}.$$

Schliessen wir die unmittelbare Nähe der Resonanz aus, so wird $(b-a)$ den Werthen α bez. β gegenüber sehr gross und wir können (2) in einer anderen Weise vereinfachen.

$$(3b) \qquad K'_r = \frac{\mathfrak{a}^2}{4\,\alpha} \cdot \frac{2}{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1}.$$

Etwas anderes lassen sich beide Gleichungen (3a) und (3b) schreiben, wenn wir die Energiemenge betrachten, welche auf den Resonator fällt. Für jedes Zeitelement dt ist die Energiemenge dE, welche durch das Medium wandert proportional $[f(t)]^2\, dt$; die während der ganzen Zeit aufgefallene Energiemenge E ist [1])

$$E = \mathfrak{a}^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha t} \cos^2 a\, t\, dt = \frac{\mathfrak{a}^2}{4\,\alpha}.$$

Demnach können wir schreiben

$$(I) \qquad K_R = E \frac{a\,(b-a)}{(\alpha+\beta)^2 + (b-a)^2}$$

$$(II) \qquad K_r = E \frac{2}{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1}.$$

1) Vgl. V. Bjerknes, l. c. p. 84.

Um den Verlauf der den Resonator angreifenden mechanischen Kräfte zu illustriren, für den Fall, dass die erregende Schwingung constant ist, hingegen die Periode und die Dämpfung des Resonators verändert werden, möge Fig. 11 dienen; die positiven Ordinaten entsprechen der Anziehung, die negativen — der Abstossung; die Figur umfasst ein Bereich von $(b - a) = \pm 10\,\alpha$. Um mit den Fig. 9 und Fig. 10 in Uebereinstimmung zu bleiben, sind als Abscissen nicht die Schwingungszahlen des Resonators, sondern die entsprechenden reciproken Werthe, d. h. die Wellenlängen, aufgetragen, welche von links nach rechts zunehmen.

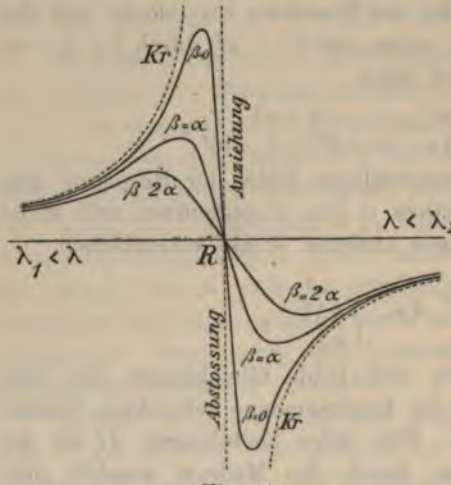


Fig. 11.

In Worte gefasst lauten die Resultate wie folgt:

1. Die mechanische Wirkung der erregenden Welle auf den Resonator ist direct proportional der auffallenden Energiemenge und abhängig nur von dem Verhältniss der Schwingungszahlen, nicht von ihren absoluten Werthen.

2. Wenn der Resonator höher gestimmt ist als die erregende Schwingungsquelle, so wird er von ihr angezogen; diese Anziehung erreicht in der unmittelbaren Nähe der Resonanz ihr Maximum, geht beim Ueberschreiten der Resonanz rasch aber stetig in eine maximale Abstossung über, welche mit wachsender Verstimmung abnimmt; bezüglich des Resonanzpunktes ist der Verlauf der Erscheinung symmetrisch.

3. Die Maxima der mechanischen Kräfte liegen bei $(b - a) = \pm (\alpha + \beta)$ und erreichen bei sonst gleichen Bedingungen Werthe, welche zu $(\alpha + \beta)$ reciprok sind.

Es ist unschwer das Verhalten mechanischer Kräfte auch für den Fall abzuleiten, wo als Schwingungsquelle ein vom

Primärleiter erregter Vibrator dient, wobei ausser den lange andauernden Schwingungen des Vibrators mit der Schwingungszahl a und der Dämpfung α noch andere, durch den Primärleiter bedingte, Schwingungen auftreten, aber bald, dank der grossen Dämpfung γ des Primärleiters, absterben; diese Schwingungen bedingen, dass in den Ausdrücken (I) und (II) ein Correctionsglied berücksichtigt werden muss, dessen Grösse zu K im reciproken Verhältnisse steht, wie γ zu α; da α mit γ verglichen, sehr klein ist, nach Bjerknes[1]) kaum ein Hundertstel beträgt, so ist es gestattet, in erster Annäherung die Gl. (I) und (II) auch auf unsere Messungen anzuwenden.

Es ergiebt sich, dass die der Rechnung zu Grunde liegenden Annahmen zu einem Resultat führen, welches mit den Beobachtungen im Einklange steht; wir können demnach die gemachten Annahmen als richtig betrachten.

6. Schluss.

Fassen wir die gewonnenen Resultate zusammen, so sehen wir folgendes:

1. Das Gesetz, nach welchem eine electromagnetische Schwingung auf einen Resonator mechanisch wirkt, kann aus den Versuchen abgeleitet werden und ergiebt sowohl für die magnetische als auch für die electrische Componente der Schwingung gleiches Verhalten.

2. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich ohne weiteres erklären, wenn nur die Annahmen gemacht werden:

a) dass die Erregung des electrischen Resonators, nach V. Bjerknes, den Gesetzen gehorcht, welche für alle elastischen Schwingungen gelten, und

b) dass die Gesetze von Coulomb und von Ampère auch für electrische Schwingungen gelten.

Stellen wir uns auf den Standpunkt der electromagnetischen Lichttheorie, machen wir die Annahme, dass die Hertz'schen Wellen Lichtwellen von grosser Schwingungsperiode sind, so können wir unsere Versuche als eine Bemühung ansehen,

---

1) V. Bjerknes, l. c. p 89.

experimentell an übergrossen schematischen Molecülmodellen in ersten Zügen diejenigen „Molecularkräfte“ zu untersuchen, welche durch gegenseitige Bestrahlung hervorgebracht werden.[1])

Physikal. Laborat. der Moskauer Univers. im März 1894.

---

1) Bezüglich der mechanischen Wirkung der Lichtwellen vgl. meine frühere Abhandlung. Wied. Ann. **45.** p. 297. 1892 resp. übersetzt in Phil. Mag. (5) **33.** p. 395. 1892.

3. *Ueber die Schallgeschwindigkeit in Luft, Gasen und Dämpfen für einfache Töne verschiedener Tonhöhe; von James Webster Low, B. A.*

§ 1. Einleitung.

Durch das Erscheinen der grossen Arbeit Regnault's[1]) und die unmittelbare Bestätigung seiner Resultate durch Le Roux[2]) wurde das allgemeine Vertrauen zu den früheren Werthen der Schallgeschwindigkeit stark erschüttert.

In neuerer Zeit hat man die Wellenlänge für verschieden hohe Töne gemessen und daraus die Schallgeschwindigkeit berechnet. Kundt[3]) und Kayser[4]) maassen die Wellenlänge mit den von Kundt entdeckten Staubfiguren; Schneebeli[5]) und Seebeck[6]) mit Quincke'schen[7]) Interferenzröhren. Dabei ergab sich für höhere Töne eine grössere Schallgeschwindigkeit, als für tiefere Töne, umgekehrt wie bei den Versuchen von Regnault und König.[8])

Helmholtz[9]) und Kirchhoff[10]) zeigten durch theoretische Untersuchungen, dass die Reibung und die Wärmeleitung der Luft oder der Gase Wellenlänge und Schallgeschwindigkeit in engen Röhren bedeutend beeinflussen. Diese Theorie stimmt mit den Versuchen von Kundt, welcher Tongemische benutzt hat, nur unvollkommen, mit den Versuchen von Schneebeli,

1) Regnault, Compt. Rend. **66.** p. 209—220: Mém. de l'Institut **25.** 1867.

2) Le Roux, Ann. de Chem. 4. Série. **12.** p. 345—418.

3) Kundt, Pogg. Ann. **127.** p. 497. 1866; Pogg. Ann. **135.** p. 337 bis 372 u. 527—561. 1868.

4) Kayser, Wied. Ann. **2.** p. 218—241. 1877; Wied. Ann. **6.** p. 465. 1879.

5) Schneebeli, Pogg. Ann. **136.** p. 296. 1869.

6) Seebeck, Pogg. Ann. **139.** p. 104. 1870.

7) Quincke, Pogg. Ann. **128.** p. 177. 1866.

8) König, Mém. de l'Institut **37.** p. 435.

9) Helmholtz, Verhandlungen des natur.-histor.-medicin. Vereins zu Heidelberg vom Jahre 1863. **3.** p. 16.

10) Kirchhoff, Pogg. Ann. **134.** p. 177. 1868.

Seebeck und Kayser, welche reine musikalische Töne verwandten, besser überein.

Da aus verschiedenen Gründen die Versuche der zuletzt erwähnten Herren nicht allen Ansprüchen genügen, habe ich die Frage der Schallgeschwindigkeitsbestimmung einer neuen Untersuchung unterworfen.

§ 2. Aufgabe der Arbeit.

Ich suchte folgende Fragen zu beantworten:

1. Wie ändert sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen und Dämpfen bei verschieden hohen Tönen in Röhren von verschiedenem Durchmesser?

2. Wie kann man aus der in Röhren gefundenen Schallgeschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit im unbegrenzten Raume berechnen?

§ 3. Untersuchungmethode.

Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Quincke habe ich die Wellenlänge für Stimmgabeltöne von bekannter Schwingungszahl mit einer Quincke'schen Interferenzröhre gemessen, indem ich nicht ein Minimum wie Seebeck, sondern verschiedene Maxima der Tonstärke beobachtete, wenn die Röhrenlänge um eine, zwei oder mehr halbe Wellenlängen verkürzt wurde. Mein Apparat (Fig. 1) bestand aus einer weiten Glasröhre *O U*, die unten durch einen Kork mit Messinghahn verschlossen war. Von dem Hahn *H* führte ein langer Kautschukschlauch zu einer tubulirten mit Wasser gefüllten Flasche *F*, ein zweiter engerer Kautschukschlauch verband das Seitenrohr *A* am oberen Ende der Interferenzröhre mit dem Ohre des Beobachters bei *C*. Der Kautschukschlauch endete in eine mit Siegellack bekleidete Glasröhre, die genau in meinen äusseren Gehörgang eingepasst war.

Durch Heben und Senken der Flasche *F* konnte ein Schwimmer *B* an eine bestimmte Stelle der Interferenzröhre gebracht, und die Lage der oberen ebenen Endfläche des Schwimmers an einem Millimetermaassstabe hinter der Röhre abgelesen werden. Der Schwimmer bestand aus einem Korke von 4 cm Länge, der am unteren Ende mit Blei beschwert und mit Paraffin überzogen war. Der Kork hatte nahezu

denselben Durchmesser wie die Glasröhre. Die Theorie der schwingenden Luftsäulen setzt nach der Kirchhoff'schen Entwickelung eine gleichmässige Bewegung der Lufttheilchen parallel der Röhrenachse voraus. Bei Röhren von genügend kleinem Durchmesser kann diese Bedingung leicht befriedigt werden dadurch, dass die blossen Zinken oder das offene Ende

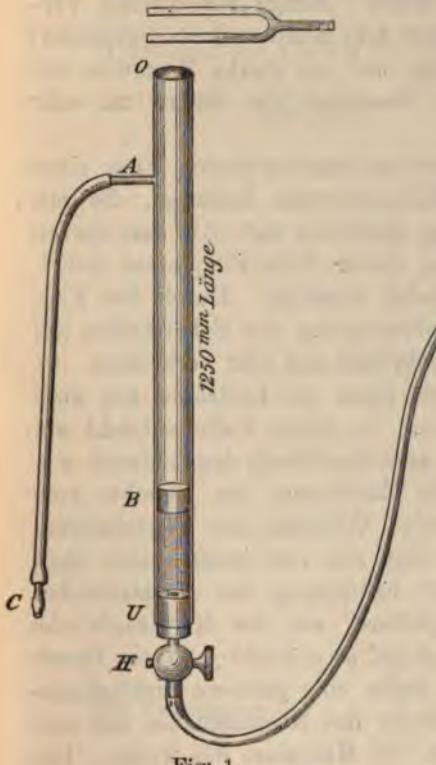


Fig. 1.

Fig. 2.

des Resonanzkastens der Gabel über das offene Ende der Hauptröhre gehalten werden. Seebeck[1]) jedoch überzeugte sich, dass es bei engeren Röhren nicht darauf ankommt, dass der ganze Querschnitt der Luftsäule von den Gabelzinken gleichmässig gestossen wird, und dieses wird auch durch meine Versuche bestätigt. Wenn ich die blossen Zinken oder den

1) Seebeck, Pogg. Ann. **139.** p. 119. 1870.

Resonanzkasten gegen die Oeffnung der Hauptröhre setzte oder das Ende der Gabel an eine beliebige Stelle der Hauptröhre hielt oder die Gabel, an dem Resonanzkasten befestigt, in grösserer Entfernung irgendwo im Zimmer aufstellte, so konnte ich an den Einstellungen keine Aenderung bemerken. Diese wurden am leichtesten und am schärfsten gemacht, wenn die blossen Zinken gebraucht wurden. Einige von meinen Versuchen am Anfange wurden mit dem Resonanzkasten gemacht; ich liess ihn jedoch bald weg, weil die starke Resonanz des Kastens das Maximum der Resonanz der Röhre zu sehr verdeckte.

Die Interferenzröhre war an dem verticalen Fuss eines Arbeitsbockes[1]) vor einer Millimeterscala befestigt, die mit einer Normalmillimetertheilung verglichen war. Auf dem oberen Tische des Arbeitsbockes war, durch dicke Filzplatten isolirt, das Gestell mit der Stimmgabel befestigt. Durch die Filzplatten wurde die directe Uebertragung der Schallwellen auf den Arbeitsbock, die Glasröhren und das Ohr verhindert.

Bei einer solchen Röhre kann die Luftsäule auf zwei verschiedene Weisen resoniren. In einem Falle entsteht ein Bauch am Ansatzstück *A*, und man hört durch den Schlauch *A C* ein Minimum des Tones. Die Entfernung des Bauches vom Stempel ist dann ein ungerades Vielfache der Viertelwellenlänge des Tones. Verschiebt man nun den Stempel nach oben um eine Strecke, welche der Entfernung des Ansatzstückes von dem Ende *O* der Hauptröhre, um die Rayleigh'sche Correction[2]) vergrössert, gleich ist, so entsteht jetzt ein Bauch am Ende der Röhre: es tritt dabei eine grössere Dichtigkeitsänderung der Luft an der Stelle des Ansatzstückes auf und man hört durch den Schlauch ein Maximum des Tones. Die Entfernung des Stempels jetzt vom Ende der Röhre, um die Rayleigh'sche Correction vergrössert, ist ein ungerades Vielfache der Viertelwellenlänge.

Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maximis oder Minimis ist eine halbe Wellenlänge. Nach sorgfältiger

1) Vgl. Quincke, Zeitschr. f. Phys. u. Chem. Unterricht. 5. p. 114. 1892.

2) + 0,82 × Radius der Röhre, vide Lord Rayleigh's 'Sound' 2. § 307 und Appendix A.

Prüfung fand ich, dass die Maxima, wenigstens für meine Person, viel schärfer einzustellen waren wie die Minima.

Aus der beobachteten Halbewellenlänge wurde v_0, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in trockener Luft von 0° C bei 760 mm Druck, durch die Formel berechnet:

$$v_0 = 2n\frac{\lambda}{2}\left(1 - \frac{\alpha t}{2} - \frac{3}{16}\frac{S}{B}\right)^{1)}$$

1) Ableitung der Formeln für Luft und Kohlensäure. Es ist

$$v^2 = \frac{\text{Elasticität}}{\text{Dichtigkeit}} = \frac{B \,.\, Q \,.\, g \,.\, k\,(1 + \alpha t)}{\sigma},$$

$$\text{wo } \sigma = \sigma_0 \frac{p - S}{p_0} + \frac{w_0 S}{p_0}$$

$$= \frac{\sigma_0}{p_0}\left\{p - S\left(1 - \frac{w_0}{\sigma_0}\right)\right\}$$

$$= \frac{\sigma_0 p}{p_0}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{S}{p}\right)$$

also

$$v^2 = \frac{B_0\, Q_0\, g \,.\, k(1 + \alpha t)}{\sigma_0\left(1 - \frac{3}{8}\frac{S^{mm}}{B^{mm}}\right)}$$

$$v = \sqrt{\frac{B_0\, Q_0 \,.\, g \,.\, k \,.}{\sigma_0}}\left(1 + \frac{\alpha t}{2} + \frac{3}{16}\frac{S}{B}\right)$$

$$= v_0\left(1 + \frac{\alpha t}{2} + \frac{3}{16}\frac{S}{B}\right)$$

oder

$$v_0 = v\left(1 - \frac{\alpha t}{2} - \frac{3}{16}\frac{S}{B}\right)$$

$$= 2n \,.\, \frac{\lambda}{2}\left(1 - \frac{\alpha t}{2} - \frac{3}{16}\frac{S}{B}\right).$$

Für Kohlensäure ist:

$$\sigma_0 = 1{,}5291 \,.\, \sigma_{0\,\text{Luft}}$$

also wie oben

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \,.\, p}{p_0}\left\{1 - \frac{S}{p}\left(1 - \frac{0{,}622}{1{,}529}\right)\right\}$$

und

$$v^2 = \frac{B_0\, Q_0\, g \,.\, k\,(1 + \alpha t)}{\sigma_0\left\{1 - \frac{S^{mm}}{B^{mm}}\left(1 - \frac{0{,}622}{1{,}529}\right)\right\}}$$

$$v = \sqrt{\frac{B_0 \,.\, Q_0 \,.\, g \,.\, k}{\sigma_0}}\left\{1 + \frac{\alpha t}{2} + \frac{S}{2B}\left(1 - \frac{0{,}622}{1{,}529}\right)\right\}$$

$$= v_0\left\{1 + \frac{\alpha t}{2} + 0{,}2966 \,.\, \frac{S}{B}\right\}$$

wo n die Schwingungszahl der Gabel,
λ die ganze Wellenlänge,
α den Ausdehnungscoefficienten der Luft,
t die Temperatur der Luft in Grad Celsius,
S die Wasserdampfspannung,
B den Barometerstand bedeutet.

Einen Einfluss der Intensität oder lebendigen Kraft der Luftbewegung auf die Schallgeschwindigkeit, den Regnault gefunden haben wollte, und den Rink[1]) mit Recht bestritten hat, habe ich nicht wahrnehmen können. Auch Kundt[2]) und Kayser[3]) haben für verschiedene Tonstärken dieselbe Schallgeschwindigkeit gefunden.

Beim Beobachten verfuhr ich folgendermaassen. Ich nahm die Wasserflasche einfach in die Hand und suchte durch Heben und Senken derselben die Stellen der Maxima aus, fuhr an denselben ein paar mal vorbei, bis ich mit ziemlicher Gewissheit die richtige Stelle fand. Mehr als eine Einstellung auf dasselbe Maximum zu derselben Zeit machte ich nie; ich kam lieber vier oder fünf Mal auf dasselbe wieder zurück, um möglichst unabhängige Zahlen zu erhalten.

Ich gebrauchte zwei Thermometer, von denen das eine an dem oberen Ende, das andere an dem unteren Ende der Hauptröhre befestigt war. Ich notirte die Temperaturen oben und unten, am Anfang und am Ende jedes Versuches.

---

oder

$$v_0 = v\left(1 - \frac{\alpha t}{2} - \frac{3}{10}\frac{S}{B}\right)$$
$$= 2n\frac{\lambda}{2}\left(1 - \frac{\alpha t}{2} - \frac{3}{10}\frac{S}{B}\right).$$

In den obigen Betrachtungen ist
B_0 = 0,760 m, $p - S$ = Partialdruck.
Q_0 = 13,596.
σ_0 = der Dichtigkeit des Gases.
w_0 = der Dichtigkeit des Wasserdampfes.
= 0,622 σ_0 Luft.
v = der beobachteten Schallgeschwindigkeit.
v_0 = der auf 0° und 760 mm reducirten Schallgeschwindigkeit.
Vgl. auch Ableitung für Aetherdampf. p. 661.

1) Rink, Pogg. Ann. **149.** p. 546. 1873.
2) Kundt, l. c. p. 641.
3) Kayser, l. c. p. 641.

Die Stimmgabeln c_1, e_1, g_1, c_{11}, waren von König in Paris gefertigt und dieselben, welche Ad. Seebeck für seine Versuche benutzt hatte.

Durch Schwebungen und das Gehör konnte man sich überzeugen, dass die Schwingungszahlen genau in dem Verhältniss 4 : 5 : 6 : 8 standen.

Die Gabel c_{111} wurde später von Dr. König in Paris bezogen, mittelst der Scheibler'schen Methode der Schwebungen mit c_{11} verglichen und die Schwingungszahl 1023,25 gefunden, wenn c_{11} 512 Schwingungen machte.

Um einen klaren Ueberblick über die ganze Methode zu geben und die Fehlergrenzen der Einstellungen erkennen zu lassen, führe ich aus meinem Journal einen Versuch ausführlich an. Dieser war einer von einer Reihe früherer Versuche, bei welchen ich zwei gleiche Röhren zusammengesetzt hatte, um die Maxima so weit wie möglich in die Röhre hinunter zu verfolgen. Wie zu erwarten war, wurden die Einstellungen wegen abnehmender Intensität immer schwieriger, je weiter sie von der Tonquelle entfernt waren. Nachdem ich mich durch solche Versuche überzeugt hatte, dass die Wellenlänge constant blieb, bestimmte ich bloss das oberste Maximum und das unterste, das noch scharf abzulesen war, dividirte die Differenz zwischen den zwei Einstellungen durch die Anzahl Halbwellenlängen, die in der durchlaufenen Strecke enthalten war und erhielt so die mittlere Halbwellenlänge.

Gabel c_{11} Schwingungszahl = 512
Röhre II Durchmesser . . = 17,1 mm.
Mittlere Temperatur . . . = 12°,3 C.
Wasserdampfspannung . . = 10,5 mm.
Barometerstand . . . . = 754 mm.

Einstellungen auf die Maxima.

	Temp. c.	1. mm	2. mm	3. mm	4. mm	5. mm	6. mm	7. mm
	12	157	483	811	1136	1464	1792	2122
	12,3	157	484	812	1138	1466	1793	2119
	12,3	156,5	484	811	1139	1466	1792	2121
	12,7	157,5	485	812	1140	1467	1794	2121
Mittel	12,3	157[1])	484	811,5	1137,7	1466,3	1792,7	2120,7

1) Die erste Viertelwellenlänge im obigen Versuche, vergrössert um die Rayleigh'sche Correction (157 + 0,82 Radius), gibt eine Geschwin-

Halbwellenlängen	Schallgeschwindigkeit
327 mm	326,3 m
327,5 „	326,9 „
326,2 „	325,6 „
328,6 „	327,8 „
326,4 „	325,8 „
328 „	327,4 „
	Mittel 326,6 m

Man ersieht sofort aus den obigen Reihen, dass die Methode auch ohne Uebung schon ziemliche Ansprüche auf Genauigkeit machen kann; nach vielmonatlicher Uebung jedoch wurden die Fehlergrenzen noch kleiner.

Nachfolgende Tabellen bestehen aus lauter Mittelwerthzahlen, von denen jede in der oben beschriebenen Weise gefunden wurde.

§ 4. Atmosphärische Luft.

Gabel c_1 ($n = 256$).

Röhre I			Röhre II			Röhre III		
t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m
12	657	328,1	19,2	661,2	325,3	13,5	644,5	320,8
11,2	653	326,6	13,8	653,6	325,2	13,1	644	321
12,3	657	327,8	13,5	653,5	325,4	13,5	640,7	319
16	662	328,2	12,3	652,1	325,3	9,8	644,4	323,2
12,8	655,5	326,8	13	652,7	325,2	9,8	646	324,1
14,1	658,5	326,6	14,6	654	324,6	8,9	635	319,2
14,4	660,2	328	20,4	662,5	325	18	650,2	320,6
17,1	664,5	328,3	14,5	655	325,5	14	645	320,7
17,9	662	326,6	15,8	657	325,6	13,9	640,7	318,7
14,8	659,5	327,1	13,9	655,5	325,8	15,2	644	319,5
12,8	655,9	327	15,8	655	324,6	15,4	644,3	319,5
14,9	659	327	14,4	653,2	324,5	12,7	644,3	321
15,8	659,8	327,1	17	658,9	325,6	17,4	653	322,4
21,4	667,7	326,8	17	658,5	325,3	14,6	641,2	318,5
20	667,5	326,8	22,5	666,5	325,4	14,7	646,5	320,8
21,8	670,5	327,8	22,5	667	325,6	15	646	320,6
	Mittel	327,29		Mittel	325,24		Mittel	320,60

digkeit von 327,4 m. Ich habe sehr häufig mit dieser Correction die Schallgeschwindigkeit aus der ersten Viertelwellenlänge berechnet und nahezu denselben Werth wie mit den andern Einstellungen gefunden. Derselbe wurde aber bei Berechnung der Mittelwerthe der Schallgeschwindigkeit nicht benutzt. l. c. p. 644.

Gabel c_1 ($n = 320$).

Röhre I			Röhre II			Röhre III		
t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m
12	523,9	327	20	531,1	325,8	13,5	516	321
11,2	524,7	328	14,1	524,7	325,9	13,1	520	323,8
12,8	527	328,4	13,5	522,8	325,4	12	517,7	323,4
12,3	526	328,1	12,3	522,8	326	9,7	515,7	323,3
13,4	527,6	328,5	13	523,6	326,1	13,4	521,2	324,4
14,5	529	328,6	14,6	524	325,3	14,4	515,8	320,4
16,8	529,6	327,3	18,5	528,1	325,3	9,9	517	323,8
14,3	526,2	327	14,5	525,2	326,3	9,5	515,8	323,6
17,8	532	328	16	525,6	325,4	17,7	519,5	320,4
14,9	526,5	326,5	14	523,3	325,2	14	515	320
15,5	528,6	327,7	15,6	526,2	326,2	15,1	518,3	321,5
21,2	534,3	327	17,2	525,2	324,3	15,8	519	321,4
14,8	527,	327,1	22,6	534,2	325,9	17,2	522,	322,3
22,5	535,5	326,8	22,5	534	325,9	22,4	528,8	322,8
21,8	535,5	327,3	22,6	531	324,1	14,6	513,8	319
23,9	537,5	327,1	20	531,1	325,8	14,8	515,3	319,9
23,9	537,5	327,1	18,5	528,1	325,3	14,8	519,3	322,3
	Mittel	327,5		Mittel	325,54		Mittel	321,19
Gabel g_1 ($n = 384$).								
12	436,9	327,3	22,5	445	325,9	14,9	433,8	322,9
8,4	435	328,2	12,9	436	326	9,8	429,8	323,4
15,1	440,2	327,6	13,5	435,9	325,6	10	431	324,2
14,4	439,2	327,4	12,1	436,1	326,6	17,6	434	321,2
16,7	441,9	327,7	13	436	325,9	14	432,8	322,8
14,3	440,1	328,2	16	439,7	326,7	16	431,9	320,7
16,7	441,9	327,7	18	440,5	325,8	15	431,5	320,8
17,8	442	327,1	14,4	437,2	325,9	12,9	430,3	321,8
14,8	439,2	327	14,7	438	326,3	12,9	430,5	321,9
21,2	444,9	326,8	14	437,5	326,3	17,5	436,5	323,2
20,2	443,8	326,7	15,6	438,3	326	14,7	430,4	320,6
14,8	440,4	328	14,7	437,2	325,7	14,8	429,7	320
14,8	441,5	328,7	14,4	438,2	326,6	14,9	434	323.1
14,7	441	328,3	17	439,6	325,8	22,7	438	320,6
15,3	440,8	327,9	17,1	438,7	325,1	23,2	440,5	322,1
14,9	441,2	328,4	22,5	445,5	326,3	23,7	439	320,7
	Mittel	327,69		Mittel	326,03		Mittel	321,88
Gabel c_{11} ($n = 512$).								
12	329,2	328,8	24,1	335,9	326,6	13,2	325	323,8
11,2	327,7	327,7	12,3	327,3	326,6	14,1	325,5	323,8
8,2	326,2	328,4	14,9	328,9	326,5	9.2	322,2	323,6
16,7	332,5	328,6	13,	326,9	325,8	15,7	327,4	324,5
14,3	330,2	328,3	15,7	329,6	326,5	9,6	322,4	323,6
16,6	332	328,1	14,1	329	327,2	10,4	322,4	323,2
14,5	330,3	328,6	17,8	332	326,3	16,8	328,2	324,3
17,5	333	328,9	14,8	328,6	326,5	14,8	326	323,6
14,7	330	327,8	14	329	327,2	16,4	325,8	322,5
15,6	331,4	328,7	15,5	329,4	326,8	13,6	325,5	324
20,9	335	328,3	16,9	331,2	327,4	22,6	330,5	322,7
20,2	334,1	327,8	17,1	329,7	325,8	23,2	331,9	323,6
	Mittel	328,33		Mittel	326,70		Mittel	323,80

Gabel c_{111} ($n = 1023{,}25$).

Röhre I.			Röhre II.			Röhre III.		
$t°$	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	$t°$	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	$t°$	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	$v°$ m
18	167	329,2	19,7	167	327,9	20,6	166,2	325,7
17,6	166,5	328,2	17,8	166,3	327,8	18,4	165,7	326,1
17,2	166,2	328,1	17,6	166,3	327,9	18,4	165,3	324,9
18,3	166,7	328,4	20,3	167,2	327,9	18	164,8	324,8
20,6	167,7	328,6	19,4	166,9	327,9	17,5	164,9	325,5
18,9	166,7	327,8	18,5	166,7	328,3	18	165	325,3
19	167,4	329,2	17,1	165,8	327,4	13,9	163,9	325,8
18,3	166,5	327,9	15	165,5	328,3	14,1	163,7	325,3
15,1	166	329,3	14,9	165,4	328,4	15	164,5	326,3
15	165,4	328,1	17,6	166,5	328,3	20,5	164,8	323,2
14,6	165,8	329,2	20,6	167	327,3	21,3	165,6	324,1
21,2	168	328,8	21,3	167,5	327,7	21,7	166,5	325,5
20,2	167,9	329,4	21,7	167,4	327,2	21,9	166,7	325,8
21,5	168	328,6	22,4	167,5	327	22,7	167,2	325,8
22,3	168,7	329,4	22,7	168,3	328,3	23,5	167	325,3
22,3	168,3	328,6	23,5	168	327,2	23,7	167,1	325,3
	Mittel	328,68		Mittel	327,80		Mittel	325,29

Uebersicht der Gesammtresultate der Schallgeschwindigkeit in Luft.

Röhre	c_1 $n = 256$	c_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_{11} $n = 512$	c_{111} $n = 1023{,}25$
I($2r = 28$ mm)	327,29 m	327,50 m	327,69 m	328,33 m	328,68 m
II($2r = 17{,}1$ „)	325,24	325,54	326,03	326,70	327,80
III($2r = 9{,}35$ „)	320,60	321,19	321,88	323,60	325,29

§ 5. Discussion der Kirchhoff'schen Formel.

Vergleichen wir diese Resultate mit der Kirchhoff'schen Formel[1])

$$v = a\left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}\right),$$

wo

v die Schallgeschwindigkeit in Röhren,
a die Schallgeschwindigkeit im freien Raume,
r den Radius der Röhre,
n die Schwingungszahl der Gabel und
γ eine Constante für Reibung und Wärmeleitung

bezeichnet.

1) Pogg. Ann. **134.** p. 177. 1868 oder Kirchhoff, Ges. Abh. p. 543.

Für dieselbe Röhre muss dann das Product aus Verzögerung der Schallgeschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Schwingungszahl, $(a - v)\sqrt{n}$, constant sein, und ferner für denselben Ton muss $(a - v)\,2\,r$ constant sein.

Nehmen wir an, dass $(a - v)\,2\,r$ für denselben Ton constant bleibt.

Aus zwei Versuchen mit demselben Ton und zwei Röhren von verschiedenem Radius erhält man

$$a = \frac{v_1 r_1 - v_2 r_2}{r_1 - r_2},$$

wo v_1 und r_1 bezw. die Schallgeschwindigkeit und den Radius der weiteren Röhre, v_2 und r_2 dieselben Grössen bei der engeren Röhre bezeichnen.

Durch Combiniren von je zwei Versuchen sollte man stets die wahre Schallgeschwindigkeit in freier Luft erhalten. Die auf diese Weise gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle gegeben:

Gabel	Röhren I und II	Röhren I und III	Röhren II und III	Mittel
c_1	330,3	330,6	331,1	330,67
e_1	330,3	330,6	330,9	330,60
g_1	330,1	330,5	330,9	330,50
c_{11}	330,7	330,7	330,6	330,67
c_{111}	330,3	330,5	330,6	330,47

Mittel 330,582 m.

Berechnet man mit diesem Mittelwerth von a die Ausdrücke $(a - v)\,2\,r$ und $(a - v)\sqrt{n}$, so erhält man folgende Resultate (Tabellen I und II).

Nach der Kirchhoff'schen Theorie sollten die Verticalreihen der ersten und die Horizontalreihen der zweiten Tabelle constant sein.

Tabelle I.

Werthe des Productes $(a - v)\,2\,r$ für verschieden hohe Töne und verschieden weite Glasröhren ($a = 330{,}58$).

Innerer Durchmesser der Röhre	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_{11} $n = 512$	c_{111} $n = 1023{,}25$
28 mm	0,09843	0,08626	0,08093	0,06301	0,05321
17,1	9825	8618	7780	6634	4753
9,35	9867	8778	8132	6527	4945

Tabelle II.

Werthe des Products $(a - v)\sqrt{n}$ für verschieden hohe Töne und verschieden weite Glasröhren ($a = 330{,}58$).

Innerer Durchmesser der Röhre	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_{11} $n = 512$	c_{111} $n = 1023{,}25$
28 mm	52,64	55,09	56,62	50,91	60,77
17,1	85,43	90,14	89,15	87,78	88,90
9,35	159,7	168,0	170,4	158,0	169,2

Berücksichtigt man, dass eine kleine Ungenauigkeit in den Werthen von v von grossem Einfluss auf die obigen Zahlen sein würde, so sind die kleinen Abweichungen derselben von einem constanten Werthe nicht von Bedeutung. Die im allgemeinen vortreffliche Uebereinstimmung der Theorie mit dem dem Versuch, wenn man $a = 330{,}58$ m (ungefähr) setzt, spricht für die Richtigkeit dieser Zahl als wahrer Werth der Schallgeschwindigkeit.

Berechnet man für die verschiedenen Röhren mit diesem Werth der Schallgeschwindigkeit die Constante γ, so findet man folgende Resultate:

Werthe von γ für die verschiedenen Töne und Röhren.

Röhre	c_1	e_1	g_1	c_{11}	c_{111}
I	0,007902	0,008265	0,008500	0,007642	0,009122
II	7830	8262	8264	8046	8149
III	8002	8418	8543	7916	8480

Mittelwerth = 0,007989.

Der Mittelwerth 0,007989 stimmt nahezu mit 0,00742 oder demjenigen überein, der sich mit der Kirchhoff'schen Formel[1]) aus der Reibungsconstante der Luft von O. E. Meyer[2]) und der Maxwell'schen Theorie der Wärmeleitung berechnen lässt.

1) $$\gamma = \sqrt{\mu} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a}\right)\sqrt{n},$$

wo a = dem wahren Werthe der Schallgeschwindigkeit in Luft,
b = dem Newton'schen Werth derselben,
μ = einer Constante für Wärmeleitung,
ν = einer Constante für Reibung,
vgl. Kirchhoff, Ges. Abh. p. 543.

2) Meyer, Pogg. Ann. **32.** p. 642.

Eine kleine Correction wird nachher an den oben angegebenen Werthen a und k wegen eines nachher erwähnten Gabelfehlers angebracht, vgl p. 663—664.

Aus der Schallgeschwindigkeit lässt sich k das Verhältniss der specifischen Wärmen berechnen nach der Formel

$$a = \sqrt{\frac{B \,.\, Q \,.\, g \,.\, k}{\Delta_0}},$$

wo

$$B = 0{,}760 \text{ m},$$
$$Q = 13{,}596,$$
$$g = 9{,}810 \text{ m},$$
$$\Delta_0 = \frac{1}{773}.$$

Danach würde sich ergeben

$$k = 1{,}3947,$$

während alle früher abgeleiteten Werthe zwischen 1,419 und 1,3845 schwanken.

Die gefundenen Resultate für Luft lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die Schallgeschwindigkeit in engeren Glasröhren ist kleiner als in freier Luft, wächst aber mit dem Durchmesser und mit der Tonhöhe.

2. Die Verzögerung, die die Schallgeschwindigkeit in engeren Glasröhren erleidet, ist umgekehrt proportional dem Durchmesser und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. Es gilt also die Formel

$$a - v = \frac{\gamma}{2\,r\sqrt{\pi n}},$$

wenn a, die wahre Schallgeschwindigkeit, gleich 330,582 m, und γ, die Constante für Reibung und Wärmeleitung, gleich 0,007989 gesetzt wird.

3. Das Verhältniss der specifischen Wärmen für Luft ergiebt sich

$$k = 1{,}3947.$$

§ 6. Kohlensäure.

Die Form der Anwendung meiner Methode auf Gase hängt von der Dichte des Gases ab. Ich will zunächst die Form des Apparates für Gase beschreiben, die schwerer als Luft sind.

Hier blieb alles dasselbe wie bei Luft, mit Ausnahme einer kleinen Aenderung oben am Zweigröhrchen. Da die

Hauptröhre am oberen Ende offen bleiben musste, lag die Hauptschwierigkeit darin, das Gas rein zu halten. Die Luft konnte entweder durch Diffundiren hineindringen oder beim Senken der Wassersäule beim Untersuchen der Stellen der Maxima hereingezogen werden.

Diese Schwierigkeit wurde durch folgende Einrichtung überwunden. Ueber die drei Schenkel eines T-Stückes (Fig. 2) wurden Gummischläuche geschoben, von denen der eine nach dem Zweigrohr, der zweite nach dem Gasapparat und der dritte nach dem Ohre führte. Das T-Stück war so hoch gestellt und so nach der einen Seite hingeneigt, dass das Gas auf natürliche Weise in die Hauptröhre floss.

Das Gas wurde aus Austernschalen und Salzsäure in einem Kipp'schen Apparat entwickelt und durch ein System von Wasserflaschen und Perlröhren mit Natriumcarbonatlösung geleitet. Die Methode der Füllung war folgende: Das Wasser in der Hauptröhre wurde zuerst bis zum Ansatzstück gehoben und der Hahn unten geschlossen. Nachdem ich das Gas kurze Zeit durch den Ohrschlauch geleitet hatte, klemmte ich denselben zu. Dann konnte das Gas nur durch das Zweigröhrchen entweichen, und auf diese Weise wurde die Luft bald aus dem oberen Theile der Hauptröhre weggespült. Dann wurde das Ende der Röhre luftdicht verstopft und der Hahn unten geöffnet. Der Druck der Gasentwickelung trieb nun das Wasser aus der Röhre in die Wasserflasche zurück, aber immer gegen einen kleinen Gegendruck, da ich dafür sorgte, dass das Niveau des Wassers in der Flasche höher stand als das Niveau des Schwimmers in der Röhre. Auf diese Weise konnte unmöglich Luft hineindringen, wenn der Apparat auch nicht luftdicht gewesen wäre. Es war jedoch alles immer luftdicht gemacht. Nach der Füllung wurde der Pfropfen bei *O* entfernt, die Gabel zum Tönen gebracht und die Einstellungen wie bei der Luft gemacht. Der Entwickelungsapparat blieb während des Beobachtens in Gang, sodass ein stetiger langsamer Strom reiner Kohlensäure durch den oberen Röhrentheil *AO* hindurch und am Rande der Hauptröhre überfloss.

Da bei schweren Gasen die bewegte Masse grösser ist als bei Luft, waren bei Kohlensäure die Einstellungen bedeutend schärfer wie bei Luft. Dies ist sehr leicht zu sehen, wenn man

die gefundenen Werthe der Schallgeschwindigkeit für Röhre III und Gabel c_1 in Luft und in Kohlensäure mit einander vergleicht. Bei Luft sind die Abweichungen vom Mittelwerthe bedeutend grösser wie bei Kohlensäure.

Die beobachtete Halbwellenlänge wurde gerade wie bei Luft auf 0° C. und 760 mm Druck in trockenem Gase reducirt, nur dass in der Formel eine kleine Correction wegen der grösseren Dichtigkeit anzubringen war. (Vgl. Ableitung p. 645.)

§ 7. Resultate für Kohlensäure.

Gabel c_1 ($n = 256$).

Röhre I.			Röhre II.			Röhre III.		
t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda \text{ mm}}{2}$	v_0 m
13,7	514,3	255,5	20,3	525	257,2	11,5	507,6	253,1
13,7	514,4	255,5	18,9	517,1	254	14,2	508,7	252,3
13,4	514,4	255,4	16,3	514,2	254	14,4	511,4	253,6
14,4	514,3	255,2	11,8	511,8	256,5	17,1	513,2	253,1
14	513,1	254,7	18,3	518,3	255	17,1	513,2	253,1
15,8	516,3	255,3	17,2	515,7	254,2	16,9	514,1	253,6
19,8	519,9	255,2	17,2	517,4	255	18,7	515,2	253,1
18,6	519,8	255,4	16,8	514,6	253,8	20,4	516,5	252,7
18,5	519,8	255,6	15,9	518,6	256,4	15,4	510,5	252,7
22,6	524,6	255,3	17,2	515,6	254,2	15,1	511,3	253,2
22,5	526	256 3	16,5	512,4	253	14,8	508	251,9
14,9	514,3	255	18,9	515,4	253	14,4	508,8	252,4
14,8	514,6	255	15,4	512,1	253,4	22,6	518	252,2
22,4	525	255,7	15,5	512,5	253,6	23,7	517	251,1
22,1	524,3	255,5	17,7	515,6	253,8	23,4	516	250,7
23,9	526,5	255,5	17,1	517,7	255,4	20,4	516,5	252,7
	Mittel	255,38		Mittel	254,53		Mittel	252,58
Gabel c_1 ($n = 320$).								
13,9	413,4	256,5	16,9	413,3	255	10,6	404,2	252,8
14,2	412,6	255,8	18,2	415,6	255,5	11,2	405	252,9
15,3	412,8	255,5	17,4	415,8	256,1	17	408,8	252,5
15,3	412,8	255,5	16,8	414,3	255,5	14,1	408,9	253,6
15,4	413,2	255,6	16	412,8	255	14,1	408	253,1
14,1	411,2	255,1	17,1	413,6	254,8	16,7	409,4	252,5
15,8	414	256	16,5	414,1	255,6	18,4	412,3	253,3
19,2	416,4	255,5	19	414,4	254,3	20,5	414	253,1
20,1	418,6	256,3	15,5	411,1	254,3	17,2	411,8	253,7
21,3	419,5	256,2	15,5	412	254,9	15,7	409,5	253,1
14,9	412,8	255,7	17,8	413,4	254,5	15,3	409	253,2
14,8	411,7	255,1	17,2	413,8	255,1	14,3	407,2	252,3
22,3	419,2	255,3	22,6	419	255	18,4	412,3	253,3
22,4	420	255,8	23,5	419,5	254,7	16,7	410,4	253,2
20,1	418	256	23,5	418,5	254,1	14,7	408	252,8
	Mittel	255,73		Mittel	254,96		Mittel	253,03

Gabel g_1 ($n = 384$).

Röhre I.			Röhre II.			Röhre III.		
t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m	t^0	$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m
15,9	345,3	255,8	19,5	347,4	255,6	18,2	344	253,8
15,1	344,4	255,8	16	343,9	255	17,5	342	252,7
14,2	344,2	256,3	12,9	342,9	255,8	14,5	341	253,7
20,1	348,8	256,5	16,8	345	255,3	14,6	341,5	254
19,7	348,4	256,4	17,4	344,5	254,6	16,8	341,9	253
21,7	351	255,8	17,5	344,8	254,8	18,6	343,6	253,3
16,5	345,2	255,8	16,3	344,5	255,3	20,5	344,5	253,8
16,2	344,7	255,6	19	347,3	255,8	16	341,3	253,4
14,8	344,3	256,1	15,5	344,2	255,6	15,4	340,5	252,8
22,5	350	255,8	17,7	344,9	254,8	14,9	341,6	253,9
22,3	349	255,1	17,2	345	255,2	14,6	340,6	253,3
23,8	350,5	255,2	12,9	342,3	255,2	15,5	341	253,1
23,5	350,8	255,7	16,4	344,8	255,5	14,7	341,3	253,8
15,9	346,3	256,2	15,5	343,3	254,9	22,6	348	254,1
	Mittel	255,86		Mittel	255,24		Mittel	253,41

Gabel c_{11} ($n = 512$).

13,6	258,6	256,1	15,3	257	255,1	18	257,8	253,7
14,9	257,6	255,5	12	256,6	255,4	14,4	255,7	253,7
14,4	258,8	255,9	17,1	259	255,5	15,3	256	253,5
20	262,6	256,5	16,9	258,5	255,1	14	255,5	253,7
21,8	262,1	255,8	17,5	259	255,2	16,8	257	253,6
16,6	258,8	255,7	16,6	259,6	255,7	20,3	260	254,6
13,6	258,9	256,3	16,2	258,8	255,8	15,8	256,4	253,6
20	262,4	256,3	19	261,3	255,6	15,5	256	253,4
16,3	258,5	255,5	15,5	257,7	255,1	14	256,2	254,5
23,9	265,4	256,5	17,6	259,2	255,4	22,6	260,3	253,4
23,4	264,8	256,3	17	258,5	255,1	23,6	260,7	253,3
23,5	265	256,4	12	257	255,6	23,7	261	253,4
21,8	262,1	255,8	15,5	257,7	255,1	16,8	257	253,6
	Mittel	256,05		Mittel	255,36		Mittel	253,69

Gabel c_{111} ($n = 1023{,}25$).

20,7	131	256,1	18	130,2	256,2	18,3	129,5	254,7
17,5	130,2	256,5	17,8	129,7	255,3	18,5	129,9	255,4
19	130,7	256	18	130,2	256,4	18,5	129,6	254,7
14,8	130,1	257,7	19,8	130,6	256	18,8	129,9	255,2
15,1	129,3	256,1	20,3	130,7	255,9	20,8	130,4	255,3
14,9	129,5	256,5	17,9	129,7	255,4	14,7	128,2	254
21,8	131	256,7	18	129,9	255,7	14,6	128	253,7
20,5	131	256,1	15,1	129,2	256,1	20,5	129,6	253,5
21,3	131,1	256	17,8	129,8	255,6	21,3	129,8	253,4
22,4	131,7	256,5	20,5	130,7	255,5	21,5	130,7	255,1
22,2	131,7	256,5	21,3	130,9	255,5	21,7	130,4	254,3
21,5	131,1	255,8	21,8	131,1	255,7	21,9	130,6	254,6
	Mittel	256,37		Mittel	255,78		Mittel	254,49

Uebersicht der Gesammtresultate der Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure.

Innerer Durchmesser der Röhre	c_1 $n = 256$	e_1 $n = 320$	g_1 $n = 384$	c_{11} $n = 512$	c_{111} $n = 1023{,}25$
28 mm	255,38 m	255,73 m	255,86 m	256,05 m	256,37 m
17,1	254,53	254,96	255,24	255,36	255,78
9,5	252,58	253,03	253,41	253,69	254,49

Berechnet man hieraus die Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure in derselben Weise, wie bei atmosphärischer Luft § 5, so findet man

Röhren	c_1	e_1	g_1	c_{11}	c_{111}	Mittel
I und II	256,7 m	256,8 m	256,8 m	257 m	257 m	256,86 m
I „ III	256,7	257,1	257,2	257,2	257,2	257,08
II „ III	256,7	257,2	257,5	257.2	257,2	257,16
Mittel	256,7	257,03	257,17	257,13	257,13	—

Mittelwerth: 257,03.[1])

Um die Werthe, die ich für Luft und Kohlensäure gefunden habe, mit denjenigen von anderen Beobachtern leicht vergleichen zu können, führe ich nachfolgende Tabelle an, in welcher die Werthe für Kohlensäure auf Luft gleich 1 bezogen sind.

	Dulong[2])	Regnault[3])	Wüllner[4])	Kundt[5])	Low
Luft	1	1	1	1	1
Kohlensäure	0,7856	0,8009	0,7812	0,7785	0,77750

Zur Prüfung der Kirchhoff'schen Formel rechne ich die Werthe der Producte $(a - v)\,2r$ und $(a - v)\sqrt{n}$ aus, indem ich $a = 257{,}03$ m setze. In der ersten Tabelle sollten wie vorher die verticalen Reihen constant sein, in der zweiten die horizontalen.

1) Wegen Correction vgl. § 10. p. 663.
2) Dulong, Ann. de chim. et de phys. Tom. **10.** p. 41.
3) Regnault, l. c. p. 641.
4) Wüllner, Lehrbuch der Physik 4. Aufl. **1.** p. 804.
5) Kundt, l. c. p. 641.

Werthe des Productes $(\alpha - v)\,2r$ für Kohlensäure für die verschiedenen Töne und Röhren.

Innerer Durchmesser der Röhre	c_1	e_1	g_1	c_{11}	c_{111}
28 mm	0,04620	0,03640	0,03273	0,02745	0,01848
17,1	4275	3540	3061	2856	2137
9,35	4161	3741	3385	3123	2374

Werthe des Productes $(\alpha - v)\sqrt{n}$ für Kohlensäure für die verschiedenen Töne und Röhren.

Innerer Durchmesser der Röhre	c_1	e_1	g_1	c_{11}	c_{111}
28 mm	26,40	23,26	22,93	22,17	21,11
17,1	39,99	37,03	35,09	37,79	39,98
9,35	71,24	71,47	70,94	75,56	81,25

Hier sind wieder die Abweichungen von einem constanten Werthe ganz unbedeutend und beruhen augenscheinlich auf kleinen Beobachtungsfehlern.

Ich berechne weiter den Werth von γ, die Constante für Reibung und Wärmeleitung, und erhalte folgende Tabelle

Röhre	c_1	e_1	g_1	c_{11}	c_{111}
I	0,005099	0,004490	0,004424	0,004284	0,004078
II	4718	4367	4137	4457	4706
III	4592	4615	4575	4873	5240

Mittelwerth 0,004577.

Als Verhältniss der specifischen Wärmen ergiebt sich

$$k = 1{,}2883\ ^{1})$$

während Röntgen[2]) 1,3052 und Müller[3]) 1,2653 angiebt.

Als Ergebniss der vorliegenden Untersuchung lässt sich folgendes zusammenfassen:

1. Die Kirchoff'sche Formel für die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren gilt sowohl für Kohlensäure als auch für Luft, wenn die Geschwindigkeit im freien Gase gleich 257,03 m und die Constante für Reibung und Wärmeleitung gleich 0,004577 gesetzt wird.

1) Corrigirt auf p. 664.

2) Röntgen, Pogg. Ann. **148**. p. 612. 1874.

3) Müller. Wied. Ann. **18**. p. 116. 1883.

2. Das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Kohlensäure ist 1,2883.

§ 9. Wassersoff.

Die Umformung des Apparates für Gase von geringerer Dichtigkeit als Luft machte viel Mühe. Bei der endgültigen Form kehrte ich den ganzen Apparat einfach um: ich machte sogar einen Heber daraus; das offene Ende der Röhre war unten und der Hahn oben. Am Anfang war das Wasser geneigt zu stark auszutröpfeln; diese Unbequemlichkeit wurde jedoch durch einen genau passenden Schwimmer beinahe ganz beseitigt. Die paar Tropfen, die noch kamen, leitete ich durch einen Schwanz aus Lampendocht seitwärts ab, so dass die Gabelzinken unter der Rohrenöffnung trocken blieben.

Bei der Füllung waren die Einzelheiten ganz dieselben wie bei Kohlensäure. Wegen der ausserordentlichen Dünne dieses Gases sind die Wellenlängen sehr gross und daher mussten viel längere Röhren benutzt werden als bei Luft und Kohlensäure.

Ich fand bald, dass wegen der Kleinheit der bewegten Masse, die Energie der Schwingungen des Gases zu gering war, um das Trommelfell ordentlich in Schwingungen zu versetzen und dass deshalb genaue Einstellungen nicht zu erreichen waren.

Ich bekam allerdings einige Zahlen, die ich unten angebe; dieselben weichen aber bedeutend ab von den von anderen Beobachtern angegebenen Werthen.

Folgende sind meine Zahlen mit c_{11} bei einer Temperatur von 15° C.

Wasserstoff.

$\frac{\lambda}{2}$ mm	v_0 m
1185	1260,4
1120	1172,
1175	1250,6
1160	1234,2
1150	1223,3
1145	1217,9
1220	1297,5
Mittel	1236,5

während Regnault[1]) 1200,77 und 1166,67 angiebt.

1) Regnault, Mém. de l'Inst. **37.** p. 135. 1868.

Nach ein paar Versuchen, die ich später mit Leuchtgas machte, scheint die Form des Apparates, die bei Kohlensäure angewandt wurde, auch für die leichteren Gase eine passende zu sein.

§ 9. Gasgemenge.

Nach folgenden Versuchen scheint die Methode sich mit gutem Erfolge auf Gemenge von Luft und Dämpfen anwenden zu lassen.

Die Form des Apparates war dieselbe wie bei Luft, nur dass diesmal die Flasche mit Aethyläther gefüllt war statt mit Wasser.

Zuerst liess ich die Flüssigkeit in der Röhre bis zum Ansatzstück steigen; dann langsam sinken und alles so eine Zeitlang stehen.

Die Zeit wechselte von ein paar Secunden bis zwei Stunden. Die Temperatur für alle Versuche war constant (17° C.).

Mit Röhre II und Gabel c_{111} machte ich sechs Versuche, die ich unten angebe. In jeder Versuchsreihe kommen zuerst eine oder zwei Halbewellenlängen, wo nur sehr wenig Dampf vorhanden war. Dann mit wachsender Sättigung nehmen die Halbewellenlängen allmählich ab, bis dieselben schliesslich constant werden.

Versuche mit Aethylätherdampf.

$\frac{\lambda\,\text{mm}}{2}$ =	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	Aetherniveau unten.					
	160	153	—	156	153	159
	144	154	145	151	153	156
	130	143	130	132	132	132
	109	110	108	112	110	114
	108	110	114	112	112	112
	112	110	110	113	113	110
	109	109	109	110	110	110
	Aetherniveau oben.					

Als Mittel aus den sechs letzten Halbewellenlängen in der unmittelbaren Nähe der Flüssigkeit selbst ergiebt sich 109,5 mm. Die Schallgeschwindigkeit in Luft v lässt sich aus der Formel berechnen

$$v^2 = \frac{B \cdot Q \cdot g}{\frac{\sigma}{k}},$$

wo B den Barometerstand, Q das specifische Gewicht von Quecksilber, g die beschleunigende Kraft der Erde, σ die Dichtigkeit der Luft auf Wasser bezogen, und k das Verhältniss der specifischen Wärmen bedeutet.

Analog bei Anwesenheit von Dampf ist

$$v^2 = \frac{B \cdot Q \cdot g}{\frac{\sigma}{k} + \frac{\sigma_1}{k_1}}$$

$$= \frac{B \cdot Q \cdot g (1 + \alpha t)}{\frac{\sigma_0}{k} \cdot \frac{p - S}{p_0} + \frac{\sigma_0}{k_1} \cdot \frac{u S}{p_0}},$$

wo u das specifische Gewicht des Dampfes verglichen mit dem der atmosphärischen Luft, und α den thermischen Ausdehnungscoëfficienten der Gase bedeutet.

Oder

$$v^2 = \frac{p_0 k (1 + \alpha t)}{\sigma_0 \left(1 - \frac{S}{p} + \frac{k}{k_1} u \cdot \frac{S}{p}\right)}$$

$$= \frac{p_0}{\sigma_0} k (1 + \alpha t) \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_1} u - 1\right) \frac{S}{p}}$$

$$= \frac{B_0 Q_0 g k}{\sigma_0} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \left(\frac{k}{k_1} u - 1\right) \frac{S^{mm}}{B^{mm}}}$$

oder

$$v = v_0 \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{1 + \left(\frac{k}{k_1} u - 1\right) \frac{S}{B}}}.$$

Zur Erläuterung obiger Ableitung füge ich folgende Erklärung hinzu:

	Luft	Aetherdampf
Dichtigkeit	$\sigma = \frac{1}{773}$	$\sigma_1 = u\,\sigma = 2{,}60\,\sigma$
Specifische Wärme bei const. Druck	k	k_1
Specifische Wärme bei const. Vol.		
Partialdruck	$p - S$	S

Druck $p = B \cdot Q \cdot g$

$p_0 = B_0 \cdot Q_0 g$

$= 0{,}760 \times 13{,}596 \times 9{,}810$ m.

Fasst man k_1 als Unbekannte auf, so erhält man durch Umformung

$$k_1 = \frac{k u}{\left\{\frac{v_0^2}{v^2}(1 + \alpha t) - 1\right\} \frac{B}{S} + 1}.$$

Setzt man nun

$k = 1{,}3968$	$\alpha = 0{,}003665$
$u = 2{,}600$	$t = 17°$ C.
$v_0 = 330{,}88$ m	$B = 0{,}750$ m
$v = 2 \times 1023{,}25 \times 0{,}1095$ m	$S = 0{,}38528$ m

so ergiebt sich als Verhältniss der specifischen Wärmen bei Aethyläther

$$k_1 = 1{,}0202.$$

Jaeger[1]) fand 1,097 (bei 20°) und Müller[2]) 1,0288 (zwischen 45,4° und 22,5°).

Eine ähnliche Erscheinung wie bei einem Gemenge von Luft und Dampf fand ich auch bei einem Gemenge von Luft und Kohlensäure.

Auf die schon beschriebene Weise füllte ich die Röhre halb mit Kohlensäure, stellte dann den Entwickelungsapparat ab und liess die Wassersäule sinken.

Der untere Theil war also mit Kohlensäure gefüllt, der obere mit Luft.

Mit Gabel c_{111} und Röhre II fand ich folgende Zahlen:

Wasserniveau unten.

165	165	Luft.
165	165	
150	140	
135	135	
130	130	Kohlensäure.
130	130	

Wasserniveau oben.

In beiden Versuchsreihen stimmen die zwei ersten Halbewellenlängen mit den für reine Luft, die zwei letzten mit den für reine Kohlensäure in §§ 4 u. 7 gefundenen überein.

§ 10.

Nach Beendigung meiner Versuche wurde es zweifelhaft, ob c_1 ganz genau 256 Schwingungen in der Secunde machte, und habe ich daher die Schwingungszahl dieser Gabel mit einer electrischen Registrirmethode bestimmt.

Auf die Stimmgabelzinke wurde ein dünnes zugespitztes Stückchen Platinblech geklebt, und auf einer mit berusstem

1) Jaeger, Wied. Ann. **36.** p. 209. 1889.
2) Müller, l. c. p. 658.

Papier beklebten Metallwalze wurden die Stimmgabelschwingungen aufgezeichnet. Gleichzeitig erregte ich einen schwachen Inductionsstrom mit dem Quecksilbercontact des Secundenpendels einer Uhr von bekanntem täglichen Fehler und leitete den Inductionsstrom von der Platinspitze zu dem geschwärzten Papier. Die Anzahl Wellen zwischen zwei um zwei Secunden von einander entfernten Funkenmarken gab dann die doppelte Anzahl Schwingungen der Stimmgabel.

Die Schwingungszahl der mit der Platinspitze belasteten Stimmgabel wurde dann nach der Scheibler'schen Methode mit einer unbelasteten Stimmgabel c_1 verglichen.

Die Beobachtungen ergaben folgende Resultate.

Erster Versuch.

Perioden	Schwingungen
1—3	512
3—5	511
5—7	512
7—9	513

Zweiter Versuch.

1—3	512
3—5	511,7
5—7	513
Mittel	256,06

Die belastete Gabel c_1 mit der unbelasteten Gabel c_1 verglichen, gab 10 Schwebungen in der Minute. Die genaue Schwingungszahl der bei meinen Versuchen gebrauchten Gabel c_1 war also

$$(256{,}06 + 0{,}17) = 256{,}23.$$

Hiernach hätte die tiefste Gabel c_1 nicht 256, sondern 256,23 Schwingungen in der Secunde gemacht, und an den von mir berechneten Werthen der Schallgeschwindigkeit a wäre noch eine Correction anzubringen, indem dieselben um $a \cdot 0{,}23/256$ zu vergrössern wären.

Schallgeschwindigkeit.

	uncorrigirt	corrigirt	Regnault[1])
Luft	330,582 m	330,88 m	330,7 m
Kohlensäure	257,03 „	257,26 „	259,57 „
Wasserstoff	1236,5 „	1237,6 „	1200,77 u. 1166,67 m
Aetherdampf	175,77 „	175,93 „	178,8 m[2])

1) Regnault, Mem. de l'Inst. **37.** p. 133; Compt. rend. Tom. **66.** p. 219. 1868.

2) Jaeger, Wied. Ann. **36.** p. 209. 1889.

Berechnet man mit den so corrigirten Werthen der Schallgeschwindigkeit das Verhältniss k der specifischen Wärmen, so findet man

Verhältniss der specifischen Wärmen.

	Low	Röntgen [1])	P. A. Müller [2])
Luft	1,3968	1,4053	1,4062
Kohlensäure	1,2914	1,3052	1,2653
Wasserstoff	1,3604	1,3852	—
Aetherdampf	1,0244	—	1,0288 (bei 22°) 1,094 [3])

Die Versuche mit Wasserstoff können nur als angenähert richtig betrachtet werden.

Meine Versuche über die Schallgeschwindigkeit in Luft und Kohlensäure in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser sind mit der von Kirchhoff unter Berücksichtigung der Reibung und Wärmeleitung der Gase gegebenen Formel in voller Uebereinstimmung.

Die Schallgeschwindigkeit im freien Raume für Luft und Kohlensäure ist nach meinen Versuchen für Töne verschiedener Höhe und Intensität dieselbe.

Es ist meine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Rath Professor Quincke für die wohlwollende Unterstützung und reiche Belehrung, die ich unter seiner Leitung erhalten habe, meinen herzlichsten Dank abzustatten. —

Heidelberg, Physikalisches Institut, Jan. 1894.

---

1) Röntgen, Pogg. Ann. **148.** p. 606. 1873.
2) P. A. Müller, Wied. Ann. **18.** p. 116. 1880.
3) Jaeger, l. c. p. 663.

4. *Ueber Medien ohne innere Kräfte und über eine durch sie gelieferte mechanische Deutung der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen;* von W. Voigt.

Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen, 3. März 1894. Nr. 2.

In dem 34. Bande der Abh. der Kgl. Gesellsch. der Wiss. zu Göttingen vom Jahre 1887 habe ich die Gleichgewichtsgleichungen für einen nicht-starren Körper unter der allgemeinsten Voraussetzung entwickelt, dass seine Theile nicht nur *Kräfte*, sondern auch *Drehungsmomente* infolge von äusseren Ursachen und von zwischen ihnen bestehenden Wechselwirkungen erfahren. Diese Formeln lassen sich ohne weiteres für den Bewegungszustand verallgemeinern.

Bezeichnet man mit X_x, Y_x, Z_x, X_y, Y_y, Z_y, X_z, Y_z, Z_z, X_n, Y_n, Z_n die Componentensummen der inneren Kräfte über die Flächeneinheiten normal zu den Coordinatenaxen und zu einer willkürlich gelegenen Richtung n, mit L_x, M_x, N_x, L_y, M_y, N_y, L_z, M_z, N_z, L_n, M_n, N_n die analog gebildeten Summen über die Drehungsmomente der Wechselwirkungen, so gelten für diese Grössen die Beziehungen

$$(1)\qquad \begin{cases} X_n = X_y \cos(n,x) + X_y \cos(n,y) + X_z \cos(n,z), \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ L_n = L_x \cos(n,x) + L_y \cos(n,y) + L_z \cos(n,z), \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{cases}$$

Bedeuten noch u, v, w die Verrückungscomponenten, ε die Dichte, X, Y, Z die auf die Masseneinheit bezogenen äusseren Componenten, L, M, N die ebenso definirten Momente an der Stelle x, y, z, so lauten die Hauptgleichungen des Gleichgewichtes und der Bewegung

$$(2)\qquad \varepsilon \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \varepsilon X - \frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial X_y}{\partial y} - \frac{\partial X_z}{\partial z},$$
$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$

$$(3)\qquad 0 = \varepsilon L - \frac{\partial L_x}{\partial x} - \frac{\partial L_y}{\partial y} - \frac{\partial L_z}{\partial z} + Y_z - Z_y.$$

. . . . . .

An der Grenze zweier Körper h und k gilt bezüglich der Verrückungen

$$(4)\qquad \bar{u}_h = \bar{u}_k, \quad \bar{v}_h = \bar{v}_k, \quad \bar{w}_h = \bar{w}_k,$$

bezüglich der Kräfte, falls n die innere Normale auf dem Oberflächenelement bezeichnet,

$$(5)\qquad \begin{cases} (X_n)_h + (\bar{X}_n)_k = (\bar{X}_n)_h + (\bar{X}_n)_k = (Z_n)_h + (\bar{Z}_n)_k = 0, \\ (L_n)_h + (\bar{L}_n)_k = (M_n)_h + (\bar{M}_n)_k = (\bar{N}_n)_h + (\bar{N}_n)_k = 0. \end{cases}$$

An der freien Oberfläche pflegen die Verrückungen oder die wirksamen Drucke vorgeschrieben zu sein.

Dass die Gleichungen (3) die Rotationsbeschleunigungen der kleinsten Theilchen nicht enthalten, liegt darin, dass dieselben in die Trägheitsmomente multiplicirt auftreten, welche von einer höheren Ordnung unendlich klein werden, als die Volumenelemente.

Um nun den in der Ueberschrift bezeichneten speciellen Fall zu erhalten, dass das nichtstarre Medium keine inneren Kräfte besitzt, wollen wir, was sich durch gewisse Ueberlegungen auch besonders begründen lässt, zunächst die Momentendrucke L_z . . . gegen Null convergiren lassen. Dann zeigt sich, dass die Druckcomponenten X_z . . . Antheile erhalten, welche nicht allgemein verschwinden können, da sonst die kleinsten Theile durch äussere Momente L, M, N eine unendliche Rotationsbeschleunigung erhalten würden. Es müssen vielmehr stets die tangentialen Componenten Y_y, Z_y . . . den Bedingungen genügen

$$(6)\qquad \varepsilon L = Z_y - Y_z, \quad \varepsilon M = X_z - Z_x, \quad \varepsilon N = Y_x - X_y;$$

dagegen bleibt zulässig

$$(6')\qquad X_x = Y_y = Z_z = (Y_z + Z_y) = (Z_x + X_z) = (X_y + Y_x) = 0$$

zu setzen. Die Gleichungen (2) nehmen hierdurch die Form an

$$(7)\qquad \begin{cases} \varepsilon \dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \varepsilon X + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial \varepsilon N}{\partial y} - \dfrac{\partial \varepsilon M}{\partial z}\right), \\ \varepsilon \dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \varepsilon Y + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial \varepsilon L}{\partial z} - \dfrac{\partial \varepsilon N}{\partial x}\right), \\ \varepsilon \dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \varepsilon Z + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial \varepsilon M}{\partial x} - \dfrac{\partial \varepsilon L}{\partial y}\right), \end{cases}$$

die man als für *ein Medium ohne innere Kräfte* charakteristisch betrachten darf, da die Differenzen $(Z_y - Y_z) \ldots$ nach (6) den Charakter *äusserer* Kräfte besitzen und

$$X_x,\ Y_y,\ Z_z,\ \tfrac{1}{2}(Y_z + Z_y),\ \tfrac{1}{2}(Z_x + X_z),\ \tfrac{1}{2}(X_y + Y_x)$$

gerade die sonst bei nichtstarren Körpern maassgebenden Druckcomponenten sind.

Führt man zur Abkürzung die auf die *Volumeneinheit* bezogenen Componenten und Momente ein, d. h. setzt

$$(8)\qquad \begin{cases} \varepsilon X = \Xi,\ \varepsilon Y = H,\ \varepsilon Z = Z, \\ \varepsilon L = \Lambda,\ \varepsilon M = M,\ \varepsilon N = N, \end{cases}$$

so gilt

$$(9)\qquad \begin{cases} \varepsilon \dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \Xi + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial N}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial z}\right), \\ \varepsilon \dfrac{\partial^2 v}{\partial t^2} = H + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial \Lambda}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial x}\right), \\ \varepsilon \dfrac{\partial^2 w}{\partial t^2} = Z + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial M}{\partial x} - \dfrac{\partial \Lambda}{\partial y}\right). \end{cases}$$

Hieraus folgt die Gleichung der lebendigen Kraft Ψ in der Form

$$(10)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = \int (\Xi u' + H v' + Z w' + \Lambda l' + M m' + N n')\, dk \\ \qquad + \tfrac{1}{2}\int \big(\big(N \cos(\nu, y) - M \cos(\nu, z)\big) u' \\ \qquad + \big(\Lambda \cos(\nu, z) - N \cos(\nu, x)\big) v' \\ \qquad + \big(M \cos(\nu, x) - \Lambda \cos(\nu, y)\big) w' \big)\, do, \end{cases}$$

wobei l, m, n, die Rotationscomponenten, durch

$$(11)\quad l = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right),\quad m = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right),\quad n = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

gegeben sind und

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} \text{ in } \varphi'$$

abgekürzt ist; ν bezeichnet die äussere Normale auf dem Oberflächenelemente do.

Ein Medium der vorausgesetzten Art könnte man sich, ähnlich wie den Aether, zwischen discreten Kraftcentren, letztere etwa durch ponderable Molecüle gegeben, ausgebreitet denken; dann wären die äusseren Kräfte und Momente *von diesen* Centren ausgeübt und würden die Energie stets *erhalten* oder stets *verzehren*, je nachdem das Raumintegral in (10) ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit oder eine definite quadratische Form wäre. *In beiden Fällen könnten die* Ξ, H, Z, A, M, N *nur von den Differentialquotienten der Verrückungen und der Drehungswinkel nach der Zeit abhängen.*

Hält man diese Vorstellung von der Natur des betrachteten Mediums fest, so kommt von den Grenzbedingungen (4) die auf die *Normalcomponenten* der Verrückung bezügliche in Wegfall, weil in diesem Falle die Grenze durch die ponderabeln Theile gegeben ist, also *feststeht*; da das Medium keine inneren Kräfte enthält, also der Compression nicht widersteht, hindert auch nichts, in der Grenzfläche selbst eine verdichtete Schicht — eine Oberflächenbelegung im Sinne der Electricitätslehre — als möglich anzunehmen.

Wählt man die XY-Ebene zur Grenze, so reduciren sich also die Grenzbedingungen (4) auf

$$\bar{u}_h = \bar{u}_k, \quad \bar{v}_h = \bar{v}_k, \tag{12}$$

während von (5) unter Rücksicht auf die Formeln (6) und (6') und unter Benutzung der Bezeichnung (8) nur übrig bleibt

$$\bar{A}_h = \bar{A}_k, \quad \bar{M}_h = \bar{M}_k. \tag{13}$$

Die so erhaltenen Haupt- und Grenzgleichungen (9) bis (13) zeigen die allergrösste Verwandtschaft mit den Maxwell-Hertz'schen Formeln, und man kann sie leicht zur formellen Gleichheit führen.

Setzt man die Geschwindigkeitscomponenten

$$u' = U, \quad v' = V, \quad w' = W,$$

so erhält man sofort die allgemeinste Gestalt jener Formeln, wenn man Ξ, H, Z gleich linearen Functionen von U, V, W und U', V', W', und A, M, N gleich linearen Functionen von l, m, n setzt. Dabei kann man noch, um die Ausdrücke symmetrischer zu machen, die Trägheit, also ε, des Mediums verschwindend klein annehmen. U, V, W entsprechen dann

den Componenten der electrischen, A, M, N denen der magnetischen Kraft.[1])

Von besonderem Interesse ist die Anwendung der obigen Formeln auf die Optik.

Die Ueberlegenheit der electromagnetischen Lichttheorie über die mechanische lag bisher hauptsächlich in folgenden Punkten.

1. Sie lieferte ohne Zuhülfenahme der sogenannten Incompressibilitätsbedingung die Nothwendigkeit transversaler oder quasitransversaler Wellen.

2. Sie führte bei Krystallen ohne alle Hülfsannahmen sogleich auf die der Beobachtung entsprechende kleinste Zahl von optischen Constanten.

3. Sie gestattete, die natürliche Circularpolarisation durch conservative (d. h. Energie erhaltende) Kräfte zu erklären.

4. Sie gab ohne wesentliche Hülfsannahmen die nöthige Zahl von Oberflächenbedingungen. Dass sie letztere *ganz ohne* neue Hypothesen geliefert hätte, wie behauptet worden ist, trifft allerdings nicht zu; denn die ungeänderte Anwendung der für homogene Medien aufgestellten und bewährten Gleichungen, in denen sich die Constanten des Mediums nur ausserhalb der Differentialquotienten nach den Coordinaten vorfinden, auf *inhomogene* (nämlich auf die Grenzschichten) enthält gegenwärtig, wo directe Beobachtungen über inhomogene Medien noch nicht vorliegen, wenn sie sich auch plausibel machen lässt, immerhin eine Hypothese.

In allen diesen vier Punkten sind aber die obigen Formeln (9) bis (13) denen der electromagnetischen Theorie vollkommen gleichwerthig, wenn man nur für Ξ, H, Z und A, M, N, wie die Beobachtung verlangt, lineare Functionen der Differentialquotienten von u, v, w einsetzt und sie so bestimmt, dass sie entweder die Energie stets erhalten oder stets vermindern.

ad 1. Ueberall, wo die Kräfte Ξ, H, Z die Form haben

$$\Xi = a\frac{\partial^h u}{\partial t^h}, \qquad H = a\frac{\partial^h v}{\partial t^h}, \qquad Z = a\frac{\partial^h w}{\partial t^h}$$

1) Die Resultate besitzen vielfache Verwandtschaft mit den von Hrn. Boltzmann (Wied. Ann. **48.** p. 78. 1893) erhaltenen.

oder

$$\Xi = b\frac{\partial^h l}{\partial t^h}, \quad H = b\frac{\partial^h m}{\partial t^h}, \quad Z = b\frac{\partial^h n}{\partial t^h}$$

folgt aus (9) für periodische Bewegungen ohne weiteres

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0; \tag{14}$$

dies findet aber in *isotropen* Medien nach Symmetrie stets statt. In krystallinischen sind Abweichungen von dieser Bedingung möglich, die sich der Beobachtung entziehen; dasselbe gilt im electromagnetischen System.

ad 2. Ein System Energie *erhaltender* Momente ist nach Formel (10) gegeben durch den Ansatz

$$-A = \frac{\partial^{2h}}{\partial t^{2h}}(a_{11}\,l + a_{12}\,m + a_{11}\,n) \tag{15}$$

. . . . . .

für $h = 0, 1, 2 \ldots$ und $a_{hk} = a_{kh}$. Diese Werthe, welche sechs Constanten enthalten, führen auf die Fresnel'schen Gleichungen der Doppelbrechung mit Berücksichtigung der Dispersion.

Ein zweites System lautet

$$-A = \frac{\partial^{2h+1}}{\partial t^{2h+1}}(b_{12}\,m + b_{13}\,n) \tag{16}$$

. . . . . .

für $n = 0, 1, 2 \ldots$ und $b_{hk} = -b_{kh}$. Es enthält drei Constanten und ist geeignet, die Erscheinungen in magnetisch activen Körpern abzuleiten.

Energie *verzehrende* Momente liefert hingegen der Ansatz

$$-A = \frac{\partial^{2h+1}}{\partial t^{2h+1}}(c_{11}\,l + c_{12}\,m + c_{13}\,n) \tag{17}$$

. . . . . .

für $n = 0, 1, 2 \ldots$ und $c_{hk} = c_{kh}$; er enthält sechs Constanten und führt auf die Gesetze der Absorption.

Aehnlich wie hier A, M, N durch l, m, n kann man Ξ, H, Z durch u, v, w ausdrücken und erhält parallelgehende Systeme. Die electromagnetische Theorie bevorzugt bezüglich der conservativen Kräfte die durch A, M, N, bezüglich der absorbirenden die durch Ξ, H, Z gegebenen Glieder.

ad 3. Bisher ist so verfügt worden, dass in dem Raumintegral in (10) entweder

$$\Xi u' + H v' + Z w'$$

oder

$$\Lambda l' + M m' + N n'$$

für sich ein Differentialquotient nach der Zeit oder eine definite quadratische Form wird. Man kann aber auch Ansätze machen, die erst beide Theile zusammen zu einem Differentialquotienten werden lassen.

Dies geschieht, indem man setzt

$$(18)\quad \begin{cases} -\Xi = \dfrac{\partial^{2h}}{\partial t^{2h}}(e_{11} l + e_{12} m + e_{13} n), \\ \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \\ -\Lambda = \dfrac{\partial^{2h}}{\partial t^{2h}}(e_{11} u + e_{21} v + e_{31} w), \\ \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

Dieser Ansatz enthält neun Constanten und führt auf Erscheinungen, welche bei den natürlich activen Körpern beobachteten analog sind. Für isotrope Körper kann man specieller bilden

$$(19)\quad \begin{cases} -\Xi = e\dfrac{\partial^{2h} l}{\partial t^{2h}}, & -H = e\dfrac{\partial^{2h} m}{\partial t^{2h}}, & -Z = e\dfrac{\partial^{2h} n}{\partial t^{2h}}, \\ -\Lambda = e\dfrac{\partial^{2h} u}{\partial t^{2h}}, & -M = e\dfrac{\partial^{2h} v}{\partial t^{2h}}, & -N = e\dfrac{\partial^{2h} w}{\partial t^{2h}}; \end{cases}$$

hierdurch wird die rechte Seite der Gleichungen (9) zu

$$(20)\qquad -2e\frac{\partial^{2h} l}{\partial t^{2h}}, \quad -2e\frac{\partial^{2h} m}{\partial t^{2h}}, \quad -2e\frac{\partial^{2h} n}{\partial t^{2h}}.$$

Dies sind aber dieselben Formen, die Cauchy und Boussinesq zur Erklärung der natürlichen Circularpolarisation angewandt haben.

ad 4. ist nur darauf hinzuweisen, dass die Grenzbedingungen (12) und (13) mit den bei der electromagnetischen Theorie benutzten identisch sind.

Die vorstehenden Entwickelungen stehen im engsten Zusammenhange mit den von mir über eine mechanische Ableitung der optischen Gleichungen früher angestellten Untersuchungen. Die in (9) auftretenden Glieder,

(21) $$\Xi, H, Z$$

einerseits,

(22) $$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right), \quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}\right), \quad \left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y}\right)$$

andererseits, sind die von mir als Kräfte *erster* und *zweiter* Art bezeichneten Componenten; aber die neue Betrachtungsweise deutet beide Theile anschaulich und gibt auch einen überzeugenden Grund dafür an, dass höhere Differentialquotienten nach den Coordinaten als zweite in den Bewegungsgleichungen nicht auftreten. Ausserdem führt sie für die Kräfte zweiter Art unmittelbar auf die Form (22), die früher nur durch Specialisirung eines allgemeinen Ansatzes mit Hülfe der aus der Beobachtung erschlossenen und immerhin hypothetischen Bedingung (14) gewonnen werden konnte. Damit hängt zusammen, dass sie unmittelbar auf die Grenzbedingungen (13) führt, die früher auf Umwegen abgeleitet werden mussten. Diesen Vortheilen gegenüber steht als Nachtheil die Nothwendigkeit einigermaassen specieller Annahmen über die Natur des schwingenden Mediums, insbesondere auch über die Constitution des freien Aethers; ohne solche dürfte man aber überhaupt zu einer mechanischen Deutung der Hertz-Maxwell'schen Gleichungen nicht gelangen.

Wie man indessen auch über diese Punkte denken möge: ein einfacher und anschaulicher Weg zu den optischen Differentialgleichungen *in der allgemeinsten Fassung* dürfte durch die vorstehenden Entwickelungen jedenfalls geliefert sein.

Göttingen, Februar 1894.

Nachtrag. Seit der Veröffentlichung vorstehender Notiz bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass Hr. G. Moreau (Thèses Fac. Sciences, Paris 1893) bereits vor mir den Nachweis geführt hat, dass der zur Erklärung der natürlichen Circularpolarisation von Cauchy und Boussinesq gemachte Ansatz mit der Erhaltung der Energie auch bei *mechanischer* Deutung in Einklang steht. Das oben unter (2) angegebene Resultat ist also nicht ganz neu.

---

5. *Der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoefficient der Kupfer-Zinklegirungen; von Robert Haas.*

Einleitung.

Die Streitfrage über die Constitution der Legirungen beschäftigt seit langer Zeit die Physik und die Chemie. Wir vermögen bei einer gegebenen Legirung in den seltensten Fällen zu sagen, ob wir ein inniges Gemenge, eine chemische Verbindung oder eine Auflösung des einen Bestandtheiles im anderen vor uns haben. Um die Lösung des Problems zu versuchen, können wir mehrere Wege beschreiten. Die Chemie kann die entscheidende Antwort geben, wenn ihr der einwurfsfreie Nachweis einer Wärmetönung während der Vereinigung der Bestandtheile zu einer Legirung gelingt. Dieses Experiment dürfte aber meistens sehr schwierig sein; daher erscheinen die physikalischen Methoden aussichtsvoller.

Es ist einleuchtend, dass die physikalischen Eigenschaften einer Legirung in einer gesetzmässigen Abhängigkeit vom Procentgehalte stehen müssen. Der Schmelzpunkt, die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität werden bei einer Legirung ihre Werthe ändern, wenn sich der Procentgehalt ändert. Wenn bei einer bestimmten quantitativen Zusammensetzung eine chemische Verbindung vorhanden ist, so muss dies auch bei den physikalischen Eigenschaften zu Tage treten.

So werden z. B. die Curven, welche jene Abhängigkeiten graphisch darstellen, an Stellen, wo die Bestandtheile im Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte vorhanden sind, „*besondere Punkte* (Maxima etc.) aufweisen, falls die Legirung eine chemische Verbindung ist.

Wir könnten also aus den physikalischen Eigenschaften auf die Constitution der Legirungen zurückschliessen.

Erfahrungsgemäss sind der specifische Leitungswiderstand und der Temperaturcoefficient sehr empfindlich für nur geringe Aenderungen der inneren Zusammensetzung, sie eignen sich also ganz besonders zu derartigen Untersuchungen.

Die Leitungsfähigkeit und zum Theil auch der Temperaturcoefficient der verschiedenen Legirungen ist von Lenz und Arndtsen, Fick und Müller, Riess, Pouillet, G. Wiedemann u. a. untersucht worden, vor allem aber hat Matthiessen sich mit dieser Aufgabe eingehend beschäftigt.[1])

Die Kupfer-Zinklegirungen sind trotz ihrer Bedeutung in der Technik und Electrotechnik noch nicht eingehend auf ihren specifischen Widerstand und Temperaturcoefficienten untersucht. Die wenigen Angaben der Litteratur widersprechen sich zum Theil.

Mit Angabe des Procentgehaltes existiren im ganzen neun Beobachtungen, von welchen vier von G. Wiedemann[2]) und fünf von Matthiessen und Vogt[3]) herstammen. Die letzteren enthalten auch noch Angaben über den Temperaturcoefficienten.

Herstellung der Drähte.

Giessen der Legirungen.

Es wurden im ganzen folgende Legirungen hergestellt:

Nr.	1		0	Proc.	Zink	Nr.	15	ca. 45,0	Proc. Zink
„	2		0	„	„	„	16	„ 47,0	„ „
„	3	ca.	0,7	„	„	„	17	„ 50,0	„ „
„	4	„	1,6	„	„	„	18	„ 60,0	„ „
„	5	„	3,4	„	„	„	19	„ 70,0	„ „
„	6	„	5,5	„	„	„	20	„ 80,0	„ „
„	7	„	9,1	„	„	„	21	„ 90,0	„ „
„	8	„	18.0	„	„	„	22	„ 95,0	„ „
„	9	„	20,0	„	„	„	23	„ 96.0	„ „
„	10	„	23,0	„	„	„	24	„ 97.0	„ „
„	11	„	28,0	„	„	„	25	„ 98.0	„ „
„	12	„	34,0	„	„	„	26	„ 99.0	„ „
„	13	„	40,0	„	„	„	27	„ 99,5	„ „
„	14	„	43,0	„	„	„	28	„ 100,0	„ „

Der Procentgehalt ist hierbei wegen der besseren Uebersicht abgerundet.

Von diesen Legirungen wurden im chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. Nr. 1 bis Nr. 9, Nr. 13 und Nr. 16—28 verfertigt und zwar auf folgende Weise:

---

1) Eine ausführliche Uebersicht aller dieser Resultate findet sich in G. Wiedemann, „Die Lehre von der Electricität", Bd. I.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **108**. p. 405. 1859.

3) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **122**. p. 19. 1864.

Das Kupfer wurde von der chemischen Fabrik von Merck in Darmstadt in vorzüglicher Reinheit als sogenanntes Electrolytkupfer, das Zink in gleich guter Qualität, in Stangen gegossen, bezogen. Das gelieferte plattenartige Kupferstück wurde in kleine Stücke zu ca. 10 g zerschlagen und das von dieser Bearbeitung anhaftende Eisen durch Kochen in verdünnter Salzsäure entfernt, die Säure wurde durch Einlegen der Stücke in warmes destillirtes Wasser und mehrfaches Abspülen weggeschafft, die Kupferbrocken endlich mit Fliesspapier und absolutem Alkohol getrocknet, sodass sie die lebhaft rothe Farbe des reinen Kupfers zeigten.

Zum Schmelzen des Kupfers wurde ein Rössler'scher Schmelzofen verwendet, welcher ein sehr sauberes und bequemes Arbeiten gestattet.

Das Kupfer und das Zink wurde im richtigen Verhältniss auf einer Handwaage abgewogen und mit einem geringen Ueberschusse von Zink versehen, welcher als Ersatz für das abdampfende Zink dienen sollte.

Die Kupferbrocken wurden in einem neuen Tiegel von feinstem hessischen Thon mit gepulvertem und entwässertem Borax bedeckt, ein Deckel aus Thon oder Porzellan aufgesetzt und das ganze in den Ofen gebracht. Sobald das Kupfer geschmolzen war, wurde es unter der dicken Boraxdecke etwa 10 Minuten in ruhigem Fluss gehalten; alsdann wurde das Zink in Stückchen zu etwa $^1/_2$ g hineingegeben. Es trat dabei eine sehr lebhafte explosionsartige Feuererscheinung auf.[1]) Der Deckel wurde wieder aufgesetzt und das Gemenge etwa 10 Minuten weiter erhitzt; alsdann wurde das Gas abgedreht, bis die Masse erstarrt war, und dann nochmals zum Schmelzen erwärmt. War die Legirung in ruhigen Fluss gerathen, so wurde zum Guss geschritten.

Derselbe fand in einer eisernen Form statt, in welcher sich die Legirungen zu Stangen von etwa 4 mm Durchmesser formten; die Form wurde vor dem Guss mit Meersand gereinigt. Nach einigen misslungenen Versuchen gelang es,

1) Wahrscheinlich das Leidenfrost'sche Phänomen; es kann diese lebhafte Reaction durch die vielleicht eintretende chemische Verbindung entstehen.

Stangen von 5—10 cm Länge zu erzielen. Die meisten Schwierigkeiten machte das reine Kupfer, welches bekanntlich einen schlechten Guss zeigt.

Die Legirungen Nr. 10, 11, 12, 14, 15 wurden nachträglich hergestellt, um einige Lücken in der Versuchsreihe auszufüllen.

In der technischen Hochschule zu Hannover, wo diese Arbeit fortgesetzt wurde, war ein Gasschmelzofen und eine eiserne Form nicht vorhanden, sodass diese Legirungen im Holzkohlenfeuer geschmolzen und in Sand gegossen wurden. Sie zeigten sich trotzdem in ihrem Verhalten von den früher hergestellten nicht verschieden. Es wurde ängstlich darauf geachtet, dass keine Kohle in den Tiegel gelangen konnte.

Es galt zunächst die in Stangenform gegossenen Legirungen in Drahtform zu bringen. Ich konnte mich nicht entschliessen, diese Arbeit einer Fabrik zu überlassen, indem ich dabei eine Verunreinigung der Legirungen befürchtete.

Die Stangen wurden zunächst mit Feile und Schmirgelleinwand von der anhängenden Oxydschicht befreit, zugespitzt und durch beiläufig 50 Ziehlöcher mit der Drahtziehmaschine und dann durch etwa 30 Löcher von Hand gezogen, dabei verjüngte sich der Durchmesser von rund 4 mm auf rund 0,4 mm. Bei den Legirungen von 0 Proc. bis 40 Proc. Zink war das Verfahren folgendes:

Nachdem der Draht durch 4—6 Löcher gegangen war, wurde er auf einem Messingblech ausgeglüht. Die sich dabei bildende oberflächliche Oxydschicht und das vom Ziehen eventuell anhaftende Eisen wurde mittels feiner Schmirgelleinwand entfernt, der Draht wieder vorn zugespitzt und durch weitere 4—6 Löcher gezogen, um das Ausglühen, Reinigen und Zuspitzen zu wiederholen. Das ganz reine Kupfer und die Legirungen über 40 Proc. Zink liessen sich erst nach grosser Uebung durch mancherlei Kunstgriffe zu Draht ziehen.

Die Legirungen von 50 Proc. bis 99 Proc. Zink waren, obwohl alles Erdenkliche versucht wurde, nicht mehr in Draht zu verwandeln; sie sind um 60 Proc. herum so hart, dass sie ungehärteten Stahl ritzen und werden bei 80 Proc. so mürbe, dass sie auf einen leichten Hammerschlag in kleine Stücke zerspringen: man kann sie ohne Mühe zu Pulver stossen.

Auch dem Walzen zu Blech und dem Pressen widersetzen sie sich.

Die verwendeten Zieheisen waren bis zu einem Durchmesser von 1 mm herab von bestem gehärtetem Stahl. Die feineren Nummern waren ungehärtet. Verschwindende Spuren von Eisen liessen sich in den Drähten nachweisen und sie dürften ihren Ursprung wohl dem Durchziehen durch die Zieheisen verdanken.

Vorbereitung der Drähte zu den Messungen.

Auf den specifischen Widerstand eines Drahtes sind geringe Aenderungen der Structur von erheblichem Einfluss. Schon Druck, Dehnung, Erschütterung, Torsion, Auf- und Abwickeln bringen nach Wartmann, Chwolson, Mousson, de Marchi, Tomlinson, W. Thomson u. a. Aenderungen des Widerstandes hervor. Nach Mousson[1]) hat das Ziehen der Drähte ebenfalls einen erheblichen Einfluss, endlich ändert nach den Versuchen von Matthiessen[2]), Siemens[3]) und E. Becquerel[4]) das Ausglühen eines Drahtes oft ganz beträchtlich die Leitungsfähigkeit. Es haftet daher an allen vergleichenden Versuchen über specifisches Leitungsvermögen der Vorwurf, dass die gemessenen Drähte sich nicht in denselben inneren Structurverhältnissen befanden; dieser Einwurf ist berechtigt, indem es kaum möglich ist, zwei gegebene Drähte in genau denselben Zustand zu bringen.

Ich habe dies Ziel annähernd auf folgende Weise zu erreichen gestrebt:

Die Legirungen wurden alle beim Guss und beim Ziehen *ganz gleich* behandelt. Das Ausglühen war stets mit Abschrecken verbunden. Alle Drähte wurden, soweit angängig, zu ungefähr gleicher Dicke gezogen; sie wurden alle vor dem letzten Ziehloche ausgeglüht und abgeschreckt. Alsdann wurden sämmtliche Drähte, mit Ausnahme von Nr. 27 und 28, in einem regulirbaren Luftbade während 1 Stunde auf 400° erhitzt und dann langsam abgekühlt; mit Schmirgelpapier wurde

1) Mousson, Neue Schweiz. Zeitschr. **14.** p. 33. 1855.
2) Matthiessen u. v. Bose, Pogg. Ann. **115.** p. 353. 1862.
3) W. Siemens, Pogg. Ann. **110.** p. 18. 1860.
4) E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. **17.** p. 253. 1846.

das Oxyd entfernt und jeder Draht vor der Messung noch 5 Minuten in kochendes Wasser gelegt. Jedes unnöthige Auf- und Abwickeln habe ich ängstlich vermieden.

Andererseits ergiebt sich aus der angeführten Schwierigkeit die Erkenntniss, dass es keinen Zweck hat, die Genauigkeit der Messungen über einen gewissen Grad zu steigern; etwa $^1/_2$ Proc. dürfte noch die Abweichungen erreichen, welche infolge verschiedenartiger Structur doch auftreten.

Die Messungen.

Allgemeines.

Der Zweck der Messungen war, den specifischen Widerstand und den Temperaturcoefficienten der Kupferzinklegirungen zu bestimmen.

Hat ein Draht die Länge l den Querschnitt q und den Widerstand w, so ist bekanntlich der specifische Widerstand des Materials $s = (w\,q\,/\,l)$, wobei w, q und l zu bestimmen sind. Die Grösse w ist selbst eine Function der Temperatur. Um die Widerstände bei ein und derselben Temperatur z. B. 0° C vergleichen zu können, muss die Temperaturfunction $d\,w\,/\,d\,t$ ermittelt werden.

Beschreibung der Apparate.

Der Apparat zur Ermittelung der Grössen w und $d\,w\,/\,d\,t$.

Zur Bestimmung des Widerstandes und des Temperaturcoefficienten habe ich die Wheatstone-Kirchhoff'sche Brücke verwendet.

Der Schleifdraht war aus Neusilber und 2 m lang; er wurde in 5 Versuchsreihen nach der von Braun[1]) angegebenen Methode calibrirt

An dem einen Endklotze K_1 des Schleifdrahtes war eine Kupferstange T_1 von 80 mm² Querschnitt angelöhtet, und in diese wieder ein Neusilberdraht $V\,V$ vom Temperaturcoefficienten 0,00035.

Auf der anderen Seite des Schleifdrahtes $a\,b$ war in den Klotz K_2 eine dicke Doppelschnur von 36 mm² Querschnitt eingelöhtet, welche in dem Quecksilbernapf Q_2 endigte. Zwischen Q_1 und Q_2 sass das Oelbad $O\,O$.

1) Braun, Centralzeitung für Optik und Mechanik **4.** p. 134. 1883.

Der zu messende Draht war auf einem hohlen Porzellancylinder R aufgewickelt, auf dessen Oberfläche ein Schraubengewinde eingeformt war; sein Durchmesser war 5 cm; er wurde in zwei U-förmigen Glasstäben G_1 und G_2 frei aufgehängt. Die Enden des Drahtes wurden in Kupferstangen B_1 B_2 mit Kolophonium und Weichlot eingelöhtet. Das Blechbassin erhielt eine Füllung von 7 Litern guten Rüböls.

In das Oelbad ragte ein empfindliches Thermometer, dessen Scala bis 100° reichte und welches in Zehntelgrade getheilt war. Sein Siede- und sein Nullpunkt wurden con-

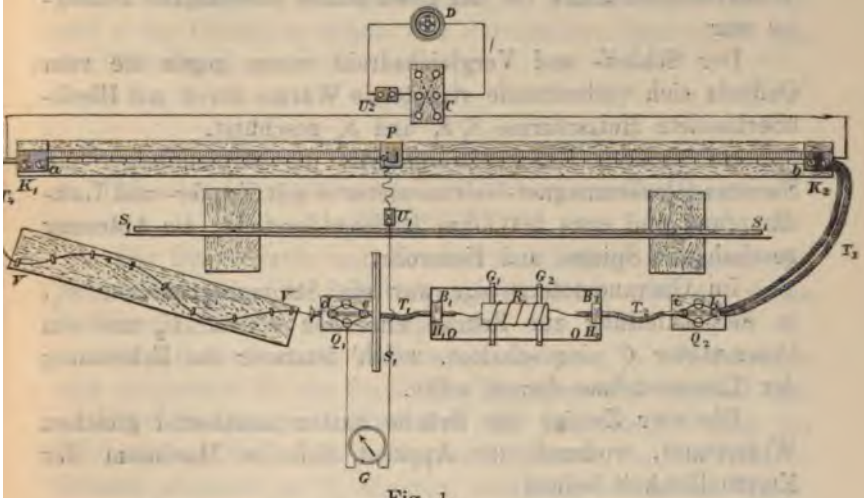


Fig. 1.

trollirt und die Correction für den herausragenden Faden bestimmt.

Aus dem Oelbad konnte der Strom mittelst starker Kupferseile T_1 und T_2 zu den Quecksilbercontakten e bez. i gelangen.

In einen starken Holzklotz Q_1 und Q_2 waren 4 grosse Löcher eingebohrt, ausgepicht und mit Quecksilber gefüllt worden; in das eine Loch e bez. i tauchten die Zuleitugen zu dem Oelbade, in das andere d bez. k die Zuleitungen zu dem Vergleichsdraht bez. der Brücke. Es hatten diese getheilten Quecksilbernäpfe den Zweck, zu verhindern, dass die von dem erhitzten Oelbade ausgehende Wärme durch Leitung zu dem Vergleichsdraht, bez. der Brücke gelangte. Die Löcher des

Klotzes wurden durch viele dünne Kupferdrähte verbunden, welche eine grosse Ausstrahlungsoberfläche bei grossem Gesammtquerschnitt ergaben. Dass in der That keine nennenswerthe Wärmemenge von e nach d oder von i nach k gelangte, zeigte ein in das zweite Loch eingeführtes Thermometer, indem es eine Temperaturerhöhung nicht nachwies. Die gesammten Zuleitungen hatten mit allen Löhtstellen und Quecksilbercontacten einen Widerstand von rund 0,001 Ohm, wovon auf die einer Erwärmung ausgesetzten Theile etwa 0,0004 Ohm kam, so dass deren durch die erhöhte Temperatur bedingte Widerstandszunahme bei der gewünschten Genauigkeit belanglos war.

Der Schleif- und Vergleichsdraht waren gegen die vom Oelbade sich verbreitende strahlende Wärme durch mit Blechüberkleidete Holzschirme S_1 S_1 und S_2 geschützt.

Im anderen Brückenzweige sass als Stromanzeiger ein Siemens-Glockenmagnet-Galvanometer G mit Kupfer- und Luftdämpfung und etwa 500 Ohm Rollenwiderstand; die Ablesung geschah mit Spiegel und Fernrohr.

Im Galvanometerzweige war ein Stromunterbrecher U_1, in der Zuleitung zur Brücke ein eben solcher U_2 und ein Commutator C eingeschaltet, welch' letzterer zur Erkennung der Thermoströme dienen sollte.

Die vier Zweige der Brüche hatten annähernd gleichen Widerstand, wodurch der Apparat sich im Maximum der Empfindlichkeit befand.

Die ganze Aufstellung hatte in einem Zimmer Platz gefunden, welches ungeheizt war uud infolgedessen seine Temperatur in 12 Stunden um höchstens 1° C änderte.

Die Längenmessung.

Auf einem hölzernen Maassstabe von 3 m Länge, welcher auf einen starken Balken verschraubt war, wurde durch zwei Beobachter der Draht ausgespannt und die Länge abwechselnd abgelesen; die Ablesungen stimmten bis auf 1 mm stets überein.

Die Querschnittsbestimmung.

Der mittlere Querschnitt wurde aus Länge, Dichte und absolutem Gewicht auf bekannte Weise bestimmt. Hierzu

wurde der Draht wieder aufgerollt und auf der empfindlichen Wage mittelst eines geaichten Quarzgewichtssatzes gewogen.

Alsdann wurde der Draht 5 Minuten in kochendes Wasser gelegt, um ihn von den anhaftenden Luftblasen zu befreien, das Wasser wurde abgekühlt, und seine Temperatur bestimmt, der Draht unter Wasser aufgehängt und sein Gewichtsverlust ermittelt.

Die Correctionen der Wägungen auf den leeren Raum und auf die Normaltemperatur wurden hinzugefügt. Die Wägungen wurden durch die Beobachtung der Schwingungen angestellt. Ist l die Länge, q der Querschnitt, Q das absolute Gewicht und d die Dichte, so ergab sich der mittlere Querschnitt aus der Beziehung:

$$q = \frac{Q}{d\,l}.$$

Widerstandsmessung und Bestimmung des Temperaturcoefficienten.

Der Draht wurde auf die oben beschriebene Porzellanrolle aufgewickelt, in die Zuleitungen eingelöthet und die ganze Vorrichtung in das Oelbad versenkt.

Das Oelbad wurde stufenweise um etwa je 10° C erhitzt und umgerührt bis der Stand des Thermometers constant war.

Die Temperatur erhielt sich auf demselben Werthe bei den niederen Graden während etwa 3 Minuten, bei den höheren Graden während ca. $^3/_4$ Minuten, eine Zeit, welche zur Widerstandsmessung genügte, sodass ich von der Anwendung eines doppelten Bades absehen zu können glaubte.

Es wurde in dieser Weise fortgefahren, bis das Bad die Temperatur von etwa 100° erreicht hatte.

Daran schlossen sich ähnliche Messungen bei abnehmender Temperatur. Beide Versuchsreihen ergaben zusammen meist 16 Werthe und dauerten etwa 8 Stunden.

Im Ganzen wurden von einem jeden Draht zwei Beobachtungsreihen bei zunehmender und zwei bei abnehmender Temperatur aufgenommen.

Der Draht wurde nach den Versuchen knapp an der Kupferstange abgezwickt und die Länge, mit welcher er frei im Oelbad lag, am Massstab gemessen.

Der Widerstand des Vergleichsdrahtes *VV* wurde mit Hülfe zweier Normalohm der Firma Siemens & Halske zu 1,1342 Ohm bei 0° C bestimmt.

Die Analysen.

Eine weitere Aufgabe war, den Zinkgehalt der Drähte zu bestimmen.

Ich zog den anderen analytischen Methoden die Analyse durch Electrolyse wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit vor und habe an der Hand des Classen'schen Werkes[1]) gearbeitet.

Die richtige Stromdichte habe ich empirisch aus Vorversuchen bestimmt; bei derselben haftete das Cu vollkommen fest an der Electrode.

Ein Stück Draht der Legirung von ungefähr 0,3 g wurde sauber geputzt, genau gewogen und in Salpetersäure gelöst, die Lösung etwas eingedampft und etwa 10 cm^3 $^1/_{10}$ H_2SO_4 zugesetzt. In Gegenwart von H_2SO_4 scheidet sich nämlich kein Zink aus, wenn auch alles Cu längst niedergeschlagen ist.

Die Lösung wurde mit destillirtem Wasser bis 1 cm vom oberen Rand der Kathode aufgefüllt und der Strom geschlossen. Das Ganze wurde etwa 40 Stunden sich selbst überlassen. Um die Beendigung der Operation zu erkennen, wurde das Bad mit destillirtem Wasser um $^1/_2$ cm weiter aufgefüllt; zeigte das bisher unbenetzt gewesene Stück des Platinbleches nach 6 Stunden keinen Kupferniederschlag, so wurde die Kathode bei ununterbrochenem Strom herausgenommen, abgespült, getrocknet und gewogen. Stimmten zwei Analysen auf $^1/_4$ Proc. überein, so wurden sie in das Protokoll aufgenommen; eine etwas grössere Uebereinstimmung verlangte ich bei den zinkarmen Legirungen.

Von einer Bestimmung des Zinkes glaubte ich absehen zu können, da die doppelten Analysen genügend sicher erschienen.

Dagegen habe ich mehrfach versucht, den Eisengehalt zu bestimmen; jedoch fand ich ihn stets so klein, dass er sich der Wägung entzog; es waren stets nur „Spuren von Eisen" in den Legirungen vorhanden.

1) A. Classen, Quantitative Analyse durch Electrolyse. 3. Aufl. 1892.

Die Messresultate.

1. Die Auswerthung.

Die Auswerthung der Messresultate geschah in folgender Weise:

Zuerst wurden die Angaben des Thermometers und die Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke verbessert und alsdann das Verhältniss der Widerstände auf dem Brückendraht ausgerechnet. Durch Multipliciren mit dem Widerstande des Vergleichsdrahtes bei seiner Temperatur wurde der Widerstand des gesuchten Drahtes gefunden. Die Rechnungen sind bis auf 4 Stellen hinter dem Komma durchgeführt.

Eine Aufzeichnung der erhaltenen Werthe auf Coordinatenpapier ergab, dass sich in *allen* Fällen die Messreihe einer jeden Legirung durch eine gerade Linie darstellen lasse. Der Widerstand w hatte also bei der Temperatur t einen Werth:

$$w = a + b\,t.$$

Die Ermittelung der „besten Werthe“ für die Constanten a und b geschah nach der „Methode der kleinsten Quadrate“. Dabei wurde jede der 4 Reihen zu etwa 8 Beobachtungen für sich ausgerechnet, um zu untersuchen, wie gross der Unterschied der Constanten a und b bei zunehmender und abnehmender Temperatur sich darstellte. Wir erhalten demnach für a und b vier Werthe.

Die „Gewichte“ der Reihen beurtheilte ich nicht nach dem „mittleren Fehler“, sondern nach der Anzahl der Einzelbeobachtungen, da mir deren Zahl zu gering erschien, um grossen Werth auf den „mittleren Fehler“ zu legen.

Da es sich zeigte, dass der Unterschied der Constanten a und b bei zunehmender und bei abnehmender Temperatur nicht erheblich war, so fasste ich je eine Reihe bei zunehmender mit der zugehörigen bei abnehmender Temperatur zusammen und vereinigte zuerst deren „beste“ a und b zu einem Mittelwerth, wodurch sich die beim Erwärmen bez. Abkühlen auftretenden constanten Beobachtungsfehler einigermaassen ausgleichen mussten.

Ich erhielt, da im ganzen 4 Reihen vorlagen, auf diese Weise 2 Mittel, deren Mittelwerth wiederum auf die angegebene

Weise berechnet wurde, so dass die Constanten a und b schliesslich aus ungefähr 32 bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Beobachtungen sich ergaben.

Der specifische Leitungswiderstand bei 0° C. wurde nach den oben angegebenen Formeln ausgerechnet.

Die Endresultate folgen anbei:

Nr. der Legirung	Analyse Gew.-% Zink	Spec. Widerst. Ohm	Temperatur-coefficient	Spec. Leitungs-vermögen
1	0	0,01576	0,004316	63,45
2	0	0,01592	0,004328	62,81
3	0,71	0,01833	0,003725	54,56
4	1,56	0,02133	0,003185	46,88
5	3,07	0,02372	0,002913	42,16
6	5,51	0,03010	0,002383	33,22
7	9.08	0,03638	0,002044	27,49
8	18,02	0,04763	0,001691	21,00
9	20,29	0,05064	0,001639	19,75
10	22,71	0,05424	0,001607	18,44
11	28,16	0,05826	0,001581	17,16
12	34,23	0,06302	0,001579	15.87
13	40,28	0,05789	0,002116	17,27
14	42,55	0,05307	0,002376	18,84
15	45,19	0,04712	0,002851	21,22
16	46,85	0,04314	0,003105	23,18
27	99,53	0,05883	0,003847	17,00
28	100,00	0,05683	0,004029	17,60

Betrachtungen über die Messresultate.

Es dürfte zunächst auffallen, dass der Widerstand der sämmtlichen untersuchten Legirungen eine lineare Function der Temperatur ist; sie verhalten sich also wie die reinen Metalle, wenn man das Eisen ausschliesst. Die Abweichung von der nach der „Methode der kleinsten Quadrate" ermittelten Graden beträgt in der einzelnen Reihe etwa 1‰ im Durchschnitt, fällt also innerhalb der Beobachtungsfehler. Gerade wegen dieser einfachen Abhängigkeit habe ich es vorgezogen, in dieser Arbeit den specifischen Widerstand überall an Stelle des Leitungsvermögens einzuführen, wodurch neben der besseren Uebersicht, die Berechnung einer dritten Constanten erspart wurde.

Den specifischen Widerstand des reinen Kupfers habe ich zu 0,0158 und 0,0159 Ohm gefunden. Bester käuflicher Kupferdraht dürfte kaum den Werth 0,017 Ohm erreichen.

Matthiessen[1]) erhielt bei seiner klassischen Bestimmung des specifischen Widerstandes für das hartgezogene Kupfer rund 0,0156 Ohm und für das weiche Kupfer rund 0,0154 Ohm.[2]) Das von mir untersuchte Material befand sich in einem mittleren Zustand. Meine Zahlen dürften daher nicht wesentlich hinter den Matthiessen'schen Werthen zurückbleiben; trotzdem habe ich nicht annähernd so viel Sorgfalt auf den Guss verwendet. Ich glaube meine hohen Werthe aus dem besseren Rohmaterial, aus der schützenden und das Oxyd auflösenden Boraxdecke, der Anwendung eines Gasschmelzofens und vielleicht auch durch die Sorgfalt beim Ziehen der Drähte erklären zu können.

Den specifischen Widerstand des Zinks erhielt ich zu 0,056 Ohm. Dieser Werth ist von den meisten Beobachtern ebenfalls gefunden.

Die Tabelle ergiebt, dass der specifische Widerstand des mit Zink legirten Kupfers anfangs rapid mit dem Procentgehalt zunimmt; am besten kann man den Verlauf nach der auf Fig. 2 p. 686 dargestellten Curve verfolgen. Die Abscissen sind Gewichtsprocente Zink, die Ordinaten die specifischen Widerstände.

Die schwarzen Punkte stellen die von mir gefundenen Zahlen dar. Der Curvenzug, welcher durch diese Punkte gelegt ist, zeigt bis zu 5 Proc. Zink ein sehr steiles Aufsteigen. Von hier beginnt die Neigung der Curve gegen die Abcissenaxe mehr und mehr nachzulassen, bis bei 34 Proc. etwa der Linienzug ein Maximum anzeigt. Auf diesen Punkt folgt ein steil abfallender Ast, welcher bis zu 47 Proc. Zn sich verfolgen liess; über diesen Werth hinaus liessen sich leider keine Drähte mehr anfertigen.

Es ist immerhin interessant, dass die Kupferzinklegirungen bei 47 Proc. Zn dem electrischen Strome denselben Wider-

1) Matthiessen, Pogg. Ann. p. 222. 1860.

2) Matthiessen gibt die Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Kupfers zu 99,95, die des weichen Kupfers zu 102,2 an, auf Silber = 100 bezogen. Setzt man die Leitungsfähigkeit des Silbers zu der des Quecksilbers, wie 100 zu 1,656, so ergeben sich nach dem Uebergang zu den praktischen Einheiten des C.G.S.-Systems die oben angeführten Werthe. Die Annahme der vorkommenden Constanten macht den Endwerth etwas unsicher.

stand entgegensetzen, als bei 14 Proc. Zink, ferner, dass der specifische Widerstand um 34 Proc. ein Maximum zeigt, welches den entsprechenden Werth des reinen Zinks noch übersteigt.

Da der specifische Widerstand der Legirung von 47 Proc. (No. 16) bedeutend unter dem des reinen Zink liegt, so muss die Curve sich mindestens noch einmal nach oben wenden. Man muss also in dem Theile, welcher sich der Messung entzog entweder ein Minimum, oder ein Minimum und ein Maximum, oder vielleicht auch ein sprungartiges Ansteigen der Linie annehmen.

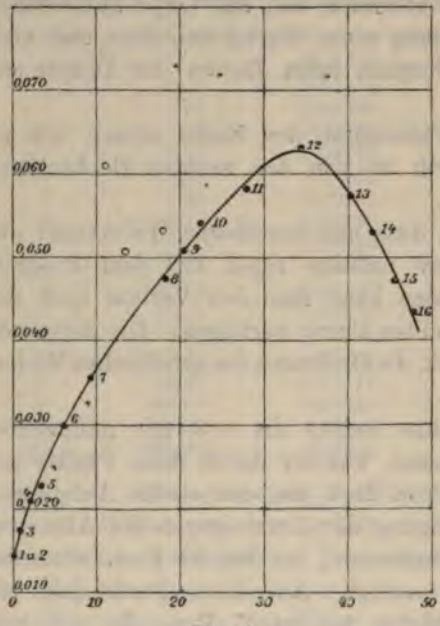


Fig. 2.

(Die Zahlen bei den einzelnen Versuchsresultaten beziehen sich auf die Nummern der Tabelle auf p. 684.)

Der Curvenzug zeigt bis zu 47 Proc. Zink grosse Aehnlichkeit mit einer cubischen Parabel und lässt sich auch ganz gut durch eine Gleichung 3. Grades analytisch ausdrücken; die Uebereinstimmung ist aber wohl kaum die gesetzmässige.

In der Fig. 2 bedeuten die kleinen Kreise ⊙ die von G. Wiedemann [1]), die Kreuze × die von Matthiessen und Vogt [2]) gefundenen Werthe. In den bezüglichen Abhandlungen sind sie, in der reciproken Form und auf Silber = 100 bezogen, aufgeführt; ich habe sie auf bereits angegebene Weise umgerechnet. Matthiessen und Vogt haben ausserdem ihre Angaben in Volumprocenten gemacht, welche ich dann nach den von ihnen angegebenen Zahlen in Gewichtsprocente umgewandelt habe.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **108.** p. 405. 1859.
2) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. **122.** p. 19. 1864.

Mit den Zahlen Wiedemann's stimmen die meinigen nicht schlecht[1]); ferner zeigen dieselben mit den Matthiessen und Vogt'schen Werthe bei geringem Zinkgehalt eine gute Uebereinstimmung; bei den höheren Procentgehalten weichen meine Werthe dagegen ganz beträchtlich nach unten ab. Nach den Erfahrungen, welche ich bei meiner Arbeit gemacht habe, rühren diese augenscheinlich viel zu grossen Werthe Matthiessen's von Verunreinigungen her. Matthiessen selbst hat den Einfluss geringer Beimengungen in einer Arbeit behandelt[2]) und bei 0,05 Proc. Kohle eine Abnahme der Leitungsfähigkeit um 20 Proc. gefunden.

Ein Maximum haben weder G. Wiedemann noch Matthiessen und Vogt beobachtet.

Wir wenden uns dem zweiten Theil der Messungen, dem Temperaturcoefficienten, zu.

Den Verlauf desselben bei wachsendem Zinkgehalt stellt der Linienzug der Fig. 3 dar. Wir ersehen daraus, wie diese Grösse im Anfange ungemein rasch sich vermindert; bei etwa 5 Proc. beginnt die Curve immer allmählicher abzufallen und wird von etwa 17 Proc. bis 30 Proc. nahezu horizontal, um von da bis zu 47 Proc. Zink wieder ziemlich steil sich zu erheben. Bei diesem Procentgehalt hat der Temperaturcofficient denselben Werth, den er bei 2 Proc. hatte (!).

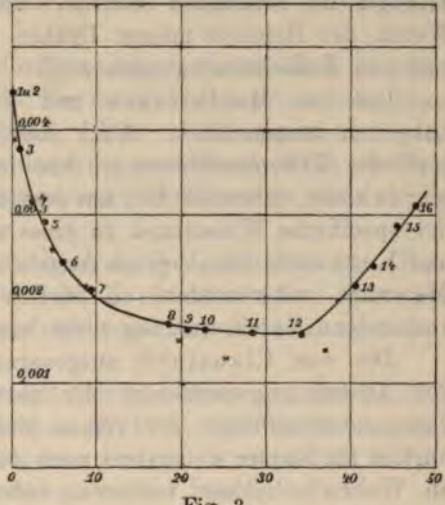


Fig. 3.

(Die Zahlen bei den einzelnen Versuchsresultaten beziehen sich auf die Nummern der Tabelle auf p. 684.)

Bei 5 Proc. hat er schon nahezu 70 Proc. seiner Gesammtänderung erreicht. Leider brechen die Beobachtungen bei

1) Ausser dem Wiedemann'schen Werth des circa 12 Proc. Zn enthaltenden Drahtes; diese Zahl ist augenscheinlich viel zu gross.

2) Matthiessen u. Holzmann, Pogg. Ann. **110.** p. 222. 1860.

47 Proc. ab. Das Minimum liegt etwa bei 33 Proc. Zink. Auf den Temperaturcoefficient des Cu ist schon die geringste Zinkbeimengung von bedeutendem Einfluss, wie der rapide Abfall der Curve ergiebt. Andere Verunreinigungen drücken den Temperaturcoefficienten — auch der Legirungen — bebedeutend herab.

Ein interessantes Ergebniss ist der hohe Temperaturcoefficient für das reine Cu, welchen ich zu 0,00432 gefunden habe. Bisher galt 0,004 schon als ein hoher Werth. Ich fertigte, um sicher zu gehen, einen zweiten Draht an und gelangte zu demselben Werthe. Ich schreibe diesen hohen Werth der Reinheit meiner Drähte, vor allem der Abwesenheit von Kohlebeimengungen zu[1]).

Die von Matthiessen und Vogt gefundenen Werthe habe ich umgerechnet. Auch hier zeigen die ersten Werte treffliche Uebereinstimmung; ihre letzten drei Werthe sind hier zu klein, wahrscheinlich aus demselben Grunde, aus welchem der specifische Widerstand zu gross wurde. Da Matthiessen und Vogt nach ihren eigenen Angaben nur einen Draht in einer Messreihe untersuchten, so dürften sie die wahrscheinlich vorhandene Verunreinigung nicht bemerkt haben.

Die von Clausius[2]) ausgesprochene Vermuthung, dass der Ausdehnungscoefficient der permanenten Gase und der Temperaturcoefficient der reinen Metalle dieselbe Zahl seien, dürften für Kupfer wenigstens nach den vorliegenden Messungen an Wahrscheilichkeit verlieren, indem die Zahlen um mehr als 15 Proc. von einander abweichen.

Zu der am Eingange dieser Arbeit aufgeworfenen Frage über die Constitution der Legirungen hat diese Arbeit, wie ich hoffe, einen kleinen Beitrag geliefert.

Wir haben gesehen, dass das Maximum des specifischen

---

1) In demselben Laboratorium war Hr. B. Gleichmann mit einer Arbeit über den Einfluss hoher Temperaturen auf den Widerstand der reinen Metalle beschäftigt. Er dehnte seine Versuche bis auf 800° C aus und erhielt für aus demselben Material und auf ähnliche Weise wie bei mir hergestellten Kupferdraht nach einer anderen Messmethode einen Temperaturcoefficienten von 0,00430 (Inaugural-Dissertation, Marburg 1894).

2) Clausius, Pogg. Ann. **104.** p. 650. 1858.

Widerstandes und das Minimum des Temperaturcoefficienten in der Nähe von 34 Proc. Zn liegt. Dies ist um so interessanter als bei diesem Procentgehalt gerade die Verbindung Cu_2Zn existiren würde. Dass hier mehr als eine zufällige Uebereinstimmung besteht, dürfte durch die Messungen von Ball[1]) und Kaminsky[2]) an Cu-Sn und Cu-Sb Legirungen sehr wahrscheinlich werden. Diese Herren fanden bei Cu_2Sb ein Minimum und bei Cu_4Sn ebenfalls ein Minimum des specifischen Widerstandes. Nimmt man meine Messungen hinzu, so kann man sagen, dass das Kupfer als ein einwerthiges Element in diese Verbindungen eintritt, gerade so, wie es mit einer Valenz in Cu_2O oder Cu_2S existirt.

Durch diese Arbeit dürfte es sehr wahrscheinlich gemacht worden sein, *dass* Cu *und* Zn *in der Schmelzhitze eine feste Verbindung zu* Cu_2Zn *eingehen.* Die schätzenswerthen Eigenschaften des Messings, welche es sowohl von Zink als vom Kupfer unterscheiden, dürften auf der Existenz dieser festen Verbindung beruhen[3]).

Es sei noch bemerkt, dass A. P. Laurie[4]) durch Versuche über die electromotorische Kraft der Cu-Zn-Legirungen zu der Behauptung gelangt, dass eine feste Verbindung $CuZn_2$ bestehen müsse.

Wie schon öfters erwähnt wurde, gelang es nicht, Drähte herzustellen, welche mehr als 50 Proc. Zink enthielten, so dass der von Laurie gefundene Körper durch meine Widerstandsmessungen nicht bestätigt werden konnte.

---

1) E. J. Ball, J. Chem. Soc. **303.** p. 167. 1888.

2) G. Kaminsky, Proc. Phys. Soc. Lond. **6.** p. 53.

3) Dass Cu und Zn in der Schmelzhitze sich zu einer chemischen Verbindung vereinigen, müsste sich auch durch die Wärmetönung nachweisen lassen. Das neuerdings vielfach verwendet Platin-Iridium-Thermoelement würde selbst in der Schmelzhitze des Cu noch die eventuell auftretende Verbindungswärme in bequemer Weise anzeigen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die durch diese chemische Reaction hervorgerufene Steigerung der Temperatur durch die Verdampfung des Zinks, durch die vielleicht auftretende Lösungswärme und andere innere Vorgänge, welche Wärme verzehren, wieder so herabgedrückt wird, dass das Versuchsresultat getrübt wird. Man kann daher dieses Verfahren a priori nicht als entscheidend gelten lassen. Leider gebrach es an Zeit, eine derartige Untersuchung anzustellen.

4) A. P. Laurie, J. Chem. Soc. **302.** p. 104. 1888.

Es würde zu einer Vervollständigung unserer Kenntniss von den Legirungen führen, wenn der Theil der Cu-Zn-Legirungen, welche hier leider ununtersucht bleiben musste, mit Hülfe der Inductionswage wenigstens in Bezug auf den specifischen Widerstand einer Messung unterzogen würde.

Dieser Apparat dürfte überhaupt zum Untersuchen der Legirungen aller Art sehr geeignet erscheinen und vielleicht bessere Resultate zeigen als die zwar feinere Methode der Wheatstone'schen Brücke, welche aber für den zu untersuchenden Körper Drahtform vorschreibt. Die Inductionswage erlaubt die Legirungen so zu messen, wie sie aus dem Tiegel hervorgehen und es müssten dann auch die Einflüsse, welche das Ziehen und Ausglühen auf die Struktur haben, verschwinden. Eingehende Untersuchungen gerade der Legirungen, welche bisher nicht in Draht verwandelt werden konnten, können als eine lohnende Aufgabe erscheinen und dürften uns ganz neue Perspectiven eröffnen.

Hannover, Phys. Lab. d. Kgl. Techn. Hochsch. Juli 1893.

6. *Ueber Ausbreitungswiderstand und Polarisation an Electroden von kleiner Oberfläche; von K. R. Koch und A. Wüllner.*

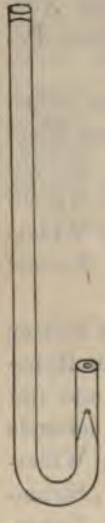
Durch die Bemerkungen von Hrn. Richarz [1]) zu unserer Abhandlung: „Ueber die galvanische Polarisation an kleinen Electroden“ [2]), sind wir veranlasst worden, die Frage näher zu untersuchen, wie stark bei kleinen Electroden sich der Ausbreitungswiderstand an den von uns beobachteten hohen Polarisationen betheiligt.

Wir hatten in unserer Arbeit constatirt, dass jene hohen Polarisationen (p), die wir electromotorisch an kleinen Electroden beobachtet hatten, aufgefasst werden können als zusammengesetzt 1. aus der constanten electromotorischen Gegenkraft der Polarisation (π) und 2. dem Producte eines Widerstandes (u) mit der Stromintensität (i) oder in einer Formel ausgedrückt, es ist $p = \pi + iu$.

Diesen Widerstand (u) interpretirt Hr. Richarz als blossen Ausbreitungswiderstand; wir haben uns seinerzeit jeder Hypothese über die Natur dieses Widerstandes enthalten und nur gelegentlich bemerkt, dass möglicherweise eine schlecht leitende Schicht, die sich um die Electrode bildet, an diesem Widerstande betheiligt sein könnte (l. c. p. 478), weil beim „Stromumschlag“ derselbe enorm wächst; damit dass wir ihn „Uebergangswiderstand“ genannt haben, sollte über seine Natur nichts ausgesagt werden, speciell war selbstverständlich nicht dabei an die historischr Bedeutung dieses Begriffes gedacht; die Bezeichnung erschien uns aber für einen Widerstand, dessen charakteristische Eigenschaft die ist, in unmittelbarer Umgebung der Electrode seinen Sitz zu haben, recht passend zu sein. Dass bei den geringen Dimensionen unserer Electroden ein Ausbreitungswiderstand ebenfalls einen gewissen Beitrag für das Zustandekommen der hohen Polarisation liefert, ist

1) Richarz, Wied. Ann. **47**. p. 567. 1892.
2) Koch u. Wüllner, Wied. Ann. **45**. p. 475 ff. 1892.

klar, dass derselbe jedoch eine solche Grösse besitzt, dass die ganze Erscheinung auf denselben zurückzuführen ist, muss bestritten werden; dies geht schon daraus hervor, dass derselbe bei höheren Stromstärken in der Nähe des Stromumschlages sehr stark zunimmt. Bei der Unmöglichkeit, den Ausbreitungswiderstand durch directe Messung zu bestimmen, ist man auf die Berechnung desselben angewiesen. Diese lässt sich, wie wir schon betont haben, für cylindrische Electroden nicht einwurfsfrei ausführen.[1]) Es lässt sich darum in dieser Weise bei cylindrischen Electroden wohl überhaupt nicht entscheiden, ob die Ansicht von Hrn. Richarz oder die unsrige die richtigere ist. Wir haben deshalb bei der erneuten Untersuchung kreisförmige Electroden angewandt. Diese Electroden waren folgendermaassen hergestellt. Platindrähte wurden in gewöhnlicher Weise in ein Glasrohr eingeschmolzen, dann kurz am Glase abgeschnitten und nun soviel vom Glasfluss und Platindraht abgeschliffen bis das Ende des Platindrahtes als kreisrunder Cylinderabschnitt in der abgeschliffenen Fläche erschien. Die beistehende Figur gibt eine Vorstellung von derselben; das Glasrohr wurde behufs Zuleitung des Stromes (wie früher) mit Quecksilber gefüllt. Für eine so gestaltete Electrode lässt sich der Ausbreitungswiderstand nach bekannter Formel berechnen.



Im allgemeinen verfuhren wir bei diesen Beobachtungen so wie bei unserer früheren Untersuchung und sei hiermit in Bezug auf Methode und Anordnung auf die betreffenden Paragraphen unserer Arbeit (l. c. p. 480 ff.) verwiesen. Es bedeutet wieder wie früher p_a die Polarisation an der Anode, p_k die an der Kathode, $p = p_a + p_k$ die Gesammtpolarisation (alles in Volt), i die Stromstärke in Ampère, $2 i w_a$ das doppelte Product aus Stromstärke in den Ausbreitungswiderstand.

---

1) Führt man unter vereinfachenden Voraussetzungen diese Berechnung aus, so kommt man bei gewissen beobachteten Grössen p in der Relation $\pi = p - 2 i w_a$ auf negative Werthe von π.

I.

Schwefelsäurelösung 1 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises = 0,235 mm, $k = 0{,}0_5499$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,6	5,7	9,3	0,00907	4,0	5,3
5,0	6,7	11,7	0,01275	5,6	6,1
8,0	10,8	18,8	0,02120	9,2	9,6
11,2	15,2	26,4	0,02950	12,9	13,5
15,6	21,6	37,2	0,03780	16,5	20,7

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm. $k = 0{,}0_5486$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
6,40	7,04	13,44	0,04225	8,1	5,3
12,67	13,89	26,56	0,08280	15,9	10,7
20,80	23,10	43,90	0,13800	26,5	17,4
36,10	39,50	75,60	0,19500	37,4	38,2
47,00	52,10	99,10	0,24100	46,2	52,9

Grösse der Electrode: Radius des Kreises = 0,7 mm, $k = 0{,}0_5486$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
1,46	1,37	2,83	0,00542	0,8	2,0
1,84	2,28	4,12	0,01110	1,67	2,45
2,40	3,4	5,8	0,02115	3,2	2,60
3,5	6,0	9,5	0,04230	6,4	3,1
5,0	7,6	12,6	0,06365	9,6	3,0
6,5	9,1	15,6	0,08445	12,8	2,8
10,8	14,8	25,6	0,1383	20,8	4,8
14,55	20,94	35,5	0,1935	29,2	6,3
19,8	29,3	49,1	0,2490	37,5	11,6
26,55	41,45	68,0	0,3090	46,6	21,4

II.

Schwefelsäurelösung 10 Proc. H_2SO_4 in Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm, $k = 0{,}0_4390$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
2,86	1,99	4,85	0,0211	1,18	3,67
3,81	3,01	6,82	0,0422	2,36	4,46
4,71	3,94	8,65	0,06335	3,54	5,11
6,32	5,41	11,73	0,0851	4,76	7,00
9,80	7,74	17,54	0,121	6,78	10,76

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.
$k = 0{,}0_4390$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
2,17	2,16	4,33	0,04223	1,00	3,33
2,63	2,48	5,11	0,0633	1,51	3,60
2,78	2,68	5,46	0,0752	1,79	3,67
4,30	3,90	8,20	0,1380	3,29	4,91
5,62	5,46	11,08	0,2060	4,89	6,19
9,09	8,32	17,41	0,351	8,35	9,06
11,37	11,33	22,70	0,484	11,45	11,25

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.
$k = 0{,}0_4390$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
2,21	1,72	3,93	0,0423	0,79	3,14
2,29	1,93	4,22	0,0507	0,95	3,27
2,93	2,26	5,19	0,0839	1,58	3,60
3,65	3,03	6,68	0,1364	2,56	4,12
5,84	5,21	11,05	0,2760	5,19	5,86
7,35	6,94	14,29	0,389	7,30	7,00
9,29	9,50	18,79	0,522	9,80	9,00
10,57	11,05	21,62	0,601	11,29	10,33
11,95	13,07	25,02	0,677	12,72	12,30

III.

Schwefelsäurelösung 20 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung. Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0{,}0_4637$, für $\vartheta = 19{,}5°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,17	1,70	4,87	0,0256	0,88	4,00
3,79	2,27	6,06	0,0425	1,45	4,61
4,36	2,76	7,12	0,0592	2,03	5,09
5,27	3,76	9,03	0,0831	2,85	6,18
6,39	4,66	11,05	0,1107	3,79	7,26
9,59	6,42	16,01	0,1613	5,52	10,49

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.
$k = 0{,}0_4637$, für $\vartheta = 19{,}5°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,43	1,79	5,22	0,0878	1,28	3,94
5,09	3,60	8,69	0,1955	2,86	5,83
6,10	4,71	10,81	0,2778	4,05	6,76
7,85	7,32	15,17	0,4145	6,06	9,11
9,82	9,20	19,02	0,5474	8,01	11,01

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.

$k = 0{,}0_4637$, für $\vartheta = 19{,}5°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,14	1,46	4,60	0,0845	0,97	3,63
3,97	2,63	6,60	0,1671	1,92	4,68
4,77	3,59	8,36	0,255	2,93	5,43
5,89	5,16	11,05	0,394	4,52	6,53
7,23	6,73	13,96	0,528	6,06	7,90
8,65	8,73	17,38	0,669	7,69	9,69

IV.

Schwefelsäurelösung 30 Proc. H_2SO_4 in 100 Lösung.

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm.

$k = 0{,}0_4781$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,34	1,22	4,56	0,0213	0,62	3,94
3,60	1,72	5,32	0,0335	0,97	4,45
4,06	2,04	6,10	0,05065	1,47	4,63
4,54	2,65	7,19	0,0760	2,21	4,98
5,40	3,45	8,85	0,0968	2,84	6,01
5,96	4,28	10,24	0,1243	3,68	6,56
7,46	5,12	12,58	0,1533	4,56	8,02

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm.

$k = 0{,}0_4781$, für $\vartheta = 19°$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)	$p - 2\,i\,w_a$
3,22	1,60	4,82	0,08116	0,97	3,85
4,20	2,47	6,67	0,1676	2,00	4,67
4,79	3,50	8,29	0,2480	2,96	5,33
5,55	4,53	10,08	0,3311	3,95	6,13
6,38	5,50	11,88	0,4173	4,97	6,91
7,22	6,59	13,81	0,4998	5,96	7,85
8,17	7,97	16,14	0,5816	6,93	9,21

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm.
$k = 0{,}0_4781$, für $\vartheta = 19^0$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2iw_a$ (in Volt)	$p - 2iw_a$
3,05	1,19	4,24	0,0742	0,69	3,55
3,55	2,04	5,59	0,1367	1,27	4,32
4,12	2,38	6,50	0,207	1,93	4,57
4,48	3,28	7,76	0,275	2,58	5,18
4,90	3,86	8,76	0,3443	3,23	5,53
5,55	5,01	10,56	0,416	3,96	6,60
6,07	5,71	11,78	0,481	4,66	7,12
6,51	5,92	12,43	0,5495	5,37	7,06
7,10	6,69	13,79	0,6210	6,17	7,62
7,72	8,35	16,07	0,721	7,27	8,80
8,52	9,52	18,04	0,814	8,34	9,70

V.

Salpetersäurelösung 6,2 Proc. HNO_3 in 100 Lösung.
Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0{,}0_4183$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2iw_a$ (in Volt)
3,50	3,78	7,28	0,0171	1,27
5,20	5,77	10,97	0,0339	2,52
7,05	7,92	14,97	0,0511	3,81
8,51	9,42	17,93	0,0627	4,68
11,31	12,42	23,73	0,0726	5,42

Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,55 mm. $k = 0{,}0_4183$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2iw_a$ (in Volt)
15,52	14,57	30,09	0,325	16,60
19,86	17,91	37,87	0,392	20,00

VI.

Phosphorsäurelösung.
Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,235 mm. $k = 0{,}0_4152$.

p_a (in Volt)	p_k (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2iw_a$ (in Volt)
3,63	2,67	6,30	0,012875	1,85
5,31	4,89	10,40	0,0253	3,63
7,38	6,37	13,75	0,0379	5,43
9,16	6,95	16,11	0,0506	7,25
10,80	8,47	19,27	0,0627	8,98
12,34	8,55	20,89	0,0764	10,95
14,61	10,94	25,55	0,09665	13,85
20,87	12,17	33,04	0,0980	14,05

Phosphorsäurelösung.
Grösse der Electrode: Radius des Kreises 0,7 mm. $k = 0{,}0_4185$.

p_a (in Volt)	p_a (in Volt)	p (in Volt)	i (in Ampère)	$2\,i\,w_a$ (in Volt)
4,11	2,76	6,87	0,0599	2,38
6,50	6,19	12,69	0,11185	4,44
11,76	9,68	21,44	0,221	8,77
15,97	13,22	29,19	0,336	13.34
21,34	16,98	38,32	0,444	17,62

Zu diesen Beobachtungsdaten ist folgendes zu bemerken. Den in den Tabellen angegebenen Werthen von $2\,i\,w_a$ liegen Werthe von w_a zu Grunde, die für die Temperaturen berechnet sind, welche die Flüssigkeit des Electrodengefässes zeigte. In der unmittelbaren Nähe der Electrode ist jedoch die Temperatur wesentlich höher — Schlierenbeobachtungen zeigen dieses — folglich werden die angegebenen Werthe von $2\,i\,w_a$ eher zu gross als zu klein sein; wenn nun die Differenz mit p also der Werth $p - 2\,i\,w_a$ trotzdem wesentlich grösser bleibt, als der Werth von π, so geht daraus offenbar hervor, dass der Ausbreitungswiderstand zur Erklärung der von uns beobachteten hohen Polarisationen nicht ausreicht. Die Werthe von $p - 2\,i\,w_a$ variiren nun aber zwischen ca. 2 Volt und 53 Volt; diejenigen Werthe die unter 3,8 Volt bez. unter 2,9 Volt nach früheren Annahmen (dem Werth der electromotorischen Gegenkraft der Polarisation) liegen, beweisen, da sie einen Widerspruch enthalten, dass die Annahme über die Grösse der Leitungsfähigkeit, die zur Berechnung von w_a gedient hat, unzutreffend war, d. h. dass w_a kleiner als angenommen, sein muss. Die Werthe von $p - 2\,i\,w_a$, die grösser sind als $\pi = 3{,}8$ dagegen beweisen, dass ausser dem Ausbreitungswiderstand noch ein anderer Widerstand auftritt, über dessen Natur sich bisher nichts genaueres feststellen liess; möglich schiene es vielleicht, dass Gasbläschen an gewissen Stellen der Electrode hängen bleiben und dadurch die Electrodenfläche verkleinerten, die Constanz der Werthe von p und ihr regelmässiges Anwachsen spricht jedoch entschieden dagegen.

Vergleicht man die Werthe von p für kreisförmige Electroden mit den entsprechenden bei derselben Stromstärke an

cylindrischen erhaltenen (die Oberfläche sei beidemale dieselbe), so findet man die Werthe für die kreisförmigen grösser. Es scheint also die Grösse der Polarisation ausser von der Grösse auch von der Form der Electrode abhängig zu sein. Als Beispiel möge hier ein Versuch mit 10 Proc. H_2SO_4 seine Stelle finden.

VII.

A. Oberfläche der Electrode 1,56 mm².

i (Ampère)	p Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,050	4,61	4,21
0,100	6,21	5,16
0,200	9,22	6,25
0,2996	12,65	7,26
0,410	15,76	8,41
0,503	18,88	9,32
0,615[1])	23,98	10,47

B. Oberfläche der Electrode 0,95 mm².

i (Ampère)	p Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,050	4,97	4,78
0.1007	7,11	5,69
0,200	10,87	7,08
0.2993	15,32	8,65
0,4250	21,52	10,98
0,440	$p_h = 10{,}86$[2])	
0,480	$p_o = 12{,}03$[3])	11,84

C. Oberfläche der Electrode 0,17 mm².

i (Ampère)	p Volt	
	kreisförmig	cylindrisch
0,0246	5,53	5,45
0.0501	8,36	6,29
0,1003	13,74	8,61
0,1208[4])	16,33	9,45

Wie die Beobachtungen in Salpetersäurelösungen (Tab. V) Phosphorsäurelösungen (Tab. VI) ergeben, findet hier die Er-

1) Grenzstrom für die kreisförmigen Electroden.
2) Grenzstrom für die Wasserstoffpolarisation.
3) Grenzstrom für die Sauerstoffpolarisation.
4) Grenzstrom für die kreisförmigen Electroden.

scheinung in derselben Weise statt, d. h. mit steigender Stromstärke stark wachsende Polarisation! Dies scheint uns darauf hinzuweisen, dass der auftretende Uebergangswiderstand nicht durch einen jedem Electrolyten speciell eigenthümlichen Körper hervorgerufen wird, sondern dass die Ursache mehr in allgemein bei der Polarisation auftretenden Umständen zu suchen sein wird. Es liegt demgemäss nahe, hierbei an eine Gas- oder Dampfschicht als Ursache des Widerstandes zu denken, doch scheint weder die eine noch die andere Annahme mit dem Verlauf des Wachsens der Polarisation, das doch immer *allmählich* geschieht, in Einklang zu bringen zu sein. Eine grosse Reihe in verschiedenster Weise angestellter Versuche um über die Natur dieses Widerstandes zur Klarheit zu kommen, hatte nur negativen Erfolg, sodass wir uns in Betreff der Natur des Widerstandes auf jene allgemeine erste Andeutung glauben beschränken zu müssen.

Aachen und Stuttgart, 25. April 1894.

7. *Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der dielectrischen Polarisation von Flüssigkeiten;* von *B. W. Stankewitsch.*

(Aus den Sitzungsber. d. math.-physik. Kl. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. 1894. Bd. 24. Heft I.)
(Für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

Gegen das Ende der Sommerferien 1893 unternahm ich, der liebenswürdigen Erlaubniss des Hrn. v. Lommel gemäss, eine experimentelle Arbeit über dielectrische Polarisation in Flüssigkeiten im Physikalischen Institute der Universität München.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Hrn. v. Lommel und Grätz, sowie dem Hrn. Assistenten Fomm, für ihre Unterstützung im Laufe der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Es ist der Zweck dieser Arbeit:

I. Eine neue Modification der bekannten „Capacitätsmethode" (unter Benutzung von Wechselströmen) vorzuschlagen, die gewisse Vortheile hat, nämlich: a) sie nimmt nur kleine Mengen von Substanzen in Anspruch und ist daher besonders für die Untersuchung seltener organischen Flüssigkeiten geeignet; b) sie gestattet nicht nur die Bestimmung der Dielectricitätsconstanten verschiedener Flüssigkeiten in Bezug auf Luft, sondern auch in Bezug auf einander, welcher Umstand ein werthvolles Mittel zur Controle der in Bezug auf Luft gefundenen Werthe von Dielectricitätsconstanten bietet.

II. Zu prüfen, ob nicht bei hinreichender Vervollkommnung der *mechanischen* Unterbrechung des zur Erzeugung von Wechselströmen benutzten primären Stromes (bei hinreichender Verkleinerung der Ladungsdauer des Condensators) *gute Resultate nach der Capacitätsmethode auch für diejenigen Flüssigkeiten zu bekommen sind, für welche sonst* (bei üblicher langsamer Unterbrechung) *nur die* von den Hrn. Cohn und Arons vorgeschlagene *Methode der Kraftmessung giltig ist;* diese Bemühungen blieben, wie aus dem Weiteren zu sehen ist, nicht ohne Erfolg: der

zu diesem Zwecke construirte Unterbrecher erlaubt mir sogar für den Alkohol (99 Proc.) den richtigen Werth der Dielectricitätsconstante nach der Capacitätsmethode zu bekommen; nur für den wasserreicheren Alkohol (etwa 93 Proc.) sind die auf diese Weise ermittelten Werthe noch etwas zu gross; für die Flüssigkeiten, deren electrisches Leitungsvermögen kleiner als dasjenige des absoluten Alkohols ist, bekomme ich Werthe, die beinahe mit den von der Kraftmessungsmethode gelieferten zusammenfallen.

III. Speciell eine Reihe von Flüssigkeiten zu untersuchen, für welche die Dielectricitätsconstanten noch nicht bestimmt sind, und welche ihren optischen Eigenschaften nach merkwürdig sind: es sind *ätherische Oele*, die mit der Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, begabt sind.

A. Apparate.

I. Den wesentlichsten Theil meiner Versuchsanordnung bildet ein *Doppelcondensator*, bestehend aus drei horizontal über einander gelegten cylindrischen Kupferplatten (Durchmesser der Grundebenen = 15 cm, Höhe = 0,95 cm), die von einander mittels je drei sehr nahe gleich dicker parallelepipedischen Spiegelglasplättchen getrennt sind (die Dicken der Plättchen betragen: für das der oberen Zwischenschicht angehörige System 0,1630; 0,1628; 0,1634, *im Mittel also* 0,1631 cm; für das andere System 0,1635; 0,1632; 0,1631, *im Mittel also* 0,1633 cm); die Grundflächen dieser Plättchen sind klein im Verhältnisse zu dem Flächeninhalte der Grundebenen von Kupferplatten (die gesammte Grundflächengrösse für je ein System von drei Glasplättchen macht ungefähr den 0,0037ten Theil des Flächeninhaltes der Grundebene einer Kupferplatte aus). Von den zwei dünnen Zwischenschichten, welche die Kupferplatten trennen, wird entweder die *obere* allein mit einer Flüssigkeit gefüllt (zur Bestimmung der D. C. dieser Flüssigkeit in Bezug auf Luft), oder die beiden gleichzeitig mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten (Controle-Versuche). Die Idee, solche capillare Lamellen herzustellen, gehört bekanntlich Hrn. Christiansen (Wied. Ann., 14. p. 23. 1881), und ist schon öfters von mehreren Forschern zur Bestimmung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten benutzt.

Jedoch geschieht bei meinen Versuchen die Füllung von Zwischenschichten nicht nach der von Hrn. Christiansen vorgeschlagenen Weise, sondern es werden die horizontal verlaufenden Spitzen von Trichterröhren *von der Seite aus* in die Zwischenschichten eingesteckt.

Der Doppelcondensator ist von einer zur Erde abgeleiteten metallischen „Schutzhülle" umgeben. Dieselbe ist aus einer 28 cm hohen und 26 cm breiten Glasglocke hergestellt, deren innere Fläche mit einem Netzwerke aus Stanniolstreifchen belegt ist; die Glocke ruht auf einem ebenfalls mit Stanniol bedeckten Brette, auf welchem auch die untere Kupferplatte liegt (sie bleibt auch *stets* mit der Erde leitend verbunden). Das Brett ist von einem Gestell mit drei Fussschrauben, welches das horizontale Einstellen der Kupferplatten gestattet, getragen. Die Trichterröhe, sowie Zuleitungsdrähte zu den Kupferplatten gehen durch Löcher, welche durch die Glocke durchgebohrt sind, (die Zuleitungsdrähte durch Paraffinpfropfen).

II. Zur Messung der Potentiale dient ein Mascart'sches Electrometer in „Doppelschaltung" [1]) unter Benutzung einer etwa 30 cm hohen *unifilaren* Suspension der Nadel mittels dünnen Platindrahtes und bei Beseitigung der Flüssigkeitsdämpfung (das Stäbchen, welches die Nadel trägt, berührt *nicht* die Schwefelsäure: letztere dient also ausschliesslich zur Beseitigung der Feuchtigkeit im Innern des Electrometergehäuses). Unifilare Suspension, sowie Beseitigung der Flüssigkeitsdämpfung sind nämlich, wie Hallwachs gezeigt hat (l. c.), für die Festigkeit des „Nullpunktes" und überhaupt für das regelmässige Functioniren des Eletrometers von sehr grosser Wichtigkeit. Unter diesen Umständen ist die Schwingungsdauer der Nadel gleich 3,96 sec.; das Verhältniss der Directionskraft des Platindrahtes zu dem Trägheitsmomente der Nadel beträgt also 0,63 sec.^{-2}. Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, dass die Empfindlichkeit meines Electrometers verhältnissmässig klein ist. Dies bildet aber für mich keinen Uebelstand, weil ich mit hohen Potentialen zu thun habe; indessen hat die kleine Empfindlichkeit den Vortheil, den Nullpunkt fast absolut fest zu machen (wegen grosser Directionskraft des Platinfadens). Das logarithmische Decrement

1) Hallwachs, Wied. Ann. **29.** p. 1. 1886.

der Nadelschwingungen ist gleich 0,0396 (Luftdämpfung). Die Beobachtungen am Electrometer geschehen mittels Scala und Fernrohr (Abstand des Spiegels von der Scala = 294 cm).

Es sei das eine Quadrantenpaar sowie das Electrometergehäuse mit der Erde, das andere Quadrantenpaar und die Nadel mit einander und mit einer Quelle von *constantem* Potentiale $= v$ verbunden (Doppelschaltung), dann ist, wie Hallwachs gezeigt hat, der Ausschlag gleich

$$\alpha = a v^2 + b v + c. \qquad (1)$$

Hier bedeutet α die (auf Proportionalität mit den Bögen) „reducirte" Zahl der Scalentheile. a, b, c sind Constanten, von denen c *immer* sehr klein ist: es ist nämlich c dem *Producte* der beiden kleinen Hallwachs'schen Constanten

$$\frac{N}{Q} \text{ und } q_{12}$$

(l. c., p. 3—5) proportional. Bei praktischen Anwendungen der Formel (1) kann immer c vernachlässigt werden: diese Constante hat nur theoretische Bedeutung (indem sie zur Bestimmung der theoretischen Constanten q_{12} dient); ihr Werth kann nur mittels der, so zu sagen „mikrometrischen" Methode bestimmt werden, welche von Hallwachs vorgeschlagen ist (l. c., p. 13—15).

Es sei nun v kein constantes, sondern ein periodisch (mit voller Periode $= \tau$) *oscillirendes Potential, und zwar derart, dass*

$$\int_0^\tau v \, dt = 0$$

ist. Diese Eigenschaft kommt bekanntlich dem Potentiale am isolirten Ende der Secundärrolle eines Inductoriums zu, wenn das andere Ende der Rolle mit der Erde verbunden ist und in derselben electrische Schwingungen stattfinden.

Wenn wir das Electrometer in Doppelschaltung mit dem erwähnten isolirten Pole verbinden, so muss der Ausschlag, wie einfache Betrachtungen zeigen, gleich sein

$$\alpha = a \cdot \int_0^\tau \frac{1}{\tau} v^2 \, dt.$$

Dass heisst: bei Anwendung der Doppelschaltung zur Energiemessung von Wechselströmen ist der Ausschlag von

der Constanten b *unabhängig* (c aber ist einfach vernachlässigt worden). Für diesen Fall gilt also anstatt (1) eine einfachere Formel

$$\alpha = a w^2, \tag{2}$$

wo w^2 das *mittlere Quadrat* des oscillirenden Potentials v bedeutet. Natürlich wird dabei vorausgesetzt, dass τ gegen die Periode der Eigenschwingungen der Electrometernadel sehr klein ist.

Es ist auch weiter zu bemerken, dass die Existenz der Formel (2) diejenige der Formel (1) voraussetzt; letztere besteht aber *nur* bei richtiger Orientirung der Electrometernadel gegen die Quadranten.

Zur Prüfung der Formel (1) habe ich eine grosse Anzahl von Vorversuchen angestellt: das Electrometer wurde mittels einer grossen Accumulatorenbatterie „calibrirt". Die Calibrirung hat ergeben, dass die Formel (1) bei Aenderung von v und α innerhalb sehr weiter Grenzen *streng* richtig war.

III. Ein in der soeben erwähnten Weise oscillirendes Potential liefert bei meinen Versuchen ein Inductorium, dessen *secundäre Rolle* die Länge = 31 cm und den Durchmesser = 11 cm, bei dem Widerstande = 411 S.-E., hat. Der primäre Strom ist von einem Grove-Elemente geliefert; der äussere Widerstand der primären Kette kann mittels eines eingeschalteten Rheostaten variirt werden; diese Variationen finden in den Grenzen von etwa 10 bis etwa 30 Ohm statt.

Als Unterbrecher wurde im Anfange der Arbeit das eine Rad eines Buff'schen Disjunctors (Durchmesser = 5,15 cm) mit einer auf ihm federnd schleifenden Bürste aus feinen Kupferdrähten benutzt. Es ist derselbe Unterbrecher, welcher Hrn. Dr. Franke bei seiner Untersuchung über die Abhängigkeit der Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper von der Temperatur diente.[1]) Dieser Unterbrecher (ich will ihn „Unterbrecher Nr. I" nennen) liefert acht Unterbrechungen bei *einer* Umdrehung des Rades; wenn also das Rad n Umdrehungen

1) Franke, Inauguraldissertation, Bunzlau 1893; Wied. Ann. 50. p. 163. 1893.

in einer Secunde macht, so ist die *volle* Periode der Oscillationen von v auf dem isolirten Pole des Inductoriums gleich

$$\tau = \frac{1}{8n} \text{ sec};$$

die *Ladungszeit* aber eines mit diesem Pole verbundenen Condensators beträgt

$$(\omega) \qquad \frac{\tau}{2} = \frac{1}{16 \,.\, n} \text{ sec}.$$

Die Berechnung der Ladungsdauer nach der Formel (ω) setzt voraus, dass die Bürste *stets dicht am Rande liegt.* Das kann aber natürlich durchaus nicht bei einer beliebigen Rotationsgeschwindigkeit des Rades der Fall sein: bei grossen Geschwindigkeiten findet ganz sicher das Ueberspringen der Bürste statt, und dann wird die Formel (ω) nicht mehr richtig; das kann zweifellos aus Messungen der Dielectricitätsconstanten von *gut leitenden* Flüssigkeiten geschlossen werden, wie es weiter unten ausführlich besprochen wird. Und zwar ist es selbstverständlich, dass beim Ueberspringen der Bürste die Formel (ω) nur *zu kleine* Werthe für die Ladungsdauer geben kann.

Es kann also nur bis auf eine gewisse Grenze vortheilhaft sein, die Rotationsgeschwindigkeit eines derartigen Unterbrechers zu vergrössern; nach dem Ueberschreiten dieser Grenze kann, wegen der Eigenschwingungen der Bürste, sogar die *Zunahme* der Ladungsdauer bei Vergrösserung der Geschwindigkeit eintreten.

Nachdem solches Verhalten des Unterbrechers Nr. I aus den Versuchsergebnissen festgestellt war, wurde ein neuer Unterbrecher construirt, welchen ich „Unterbrecher Nr. II" nennen werde. Der Unterbrecher Nr. II liefert 120 Unterbrechungen bei *einer* Umdrehung; bei n Umdrehungen in der Secunde *kann* also die Ladungsdauer auf

$$(\Omega) \qquad \frac{\tau}{2} = \frac{1}{240 \,.\, n} \text{ sec}$$

herabgesetzt werden, *wenn nur* n eine gewisse obere Grenze *nicht* überschreitet,

Bei einer mässigen Rotationsgeschwindigkeit, die in den Grenzen

$$\text{von } n = 10 \text{ bis } n = 16$$

liegt, gibt der Unterbrecher Nr. II sehr gute Resultate.

Der Unterbrecher Nr. II hat folgende Dimensionen: Durchmesser des Rades = 13,8 cm; seine Breite an der Peripherie = 1,49 cm; Länge je eines metallischen resp. isolirenden Streifchens (die nämlich Schliessungen resp. Unterbrechungen des primären Stromes besorgen) = 0,2 cm (das ist die Dimension eines Streifchens in der Richtung der Peripherie des Rades); die Breite dieser Streifchen (d. h. die der Rotationsaxe des Rades parallele Dimension) ist gleich der Breite des Rades an seiner Peripherie. Wegen kleiner Länge der Streifchen konnte natürlich eine aus feinen Drähten bestehende Bürste nicht mehr benutzt werden; statt dieser wurde ein dünnes 1 cm breites Kupferstreifchen angebracht, welches am Ende fein abgeschliffen und mit sieben Zähnen versehen ist; das Streifchen ist von einer Stahlfeder getragen, und sein fein abgeschliffenes Ende trifft die Peripherie des Rades unter dem Winkel von etwa 45°.

Die Räder der beiden benutzten Unterbrecher wurden durch eine Hefner-Alteneck'sche Maschine getrieben; die Maschine von zwei bis fünf grossen Accumulatoren gespeist; kleinere Aendernngen der Rotationsgeschwindigkeit wurden durch Aenderungen in einem eingeschalteten Widerstande erzielt.

Die Rotationsgeschwindigkeit der Unterbrecherräder wird mittels eines Tourenzählers und einer Secundenuhr bestimmt.

Da es meine Absicht war, die Versuche bei einer Reihe von ziemlich verschiedenen Ladungszeiten anzustellen, war es für mich von Wichtigkeit, auch sehr langsame electrische Schwingungen zur Verfügung zu haben. Die beiden Unterbrecher konnten mich aber in dieser Hinsicht *nicht* befriedigen: bei sehr kleinen Rotationsgeschwindigkeiten functioniren sie gar nicht regelmässig (wegen der unter diesen Umständen zu geringen Trägheit der Räder). Dann habe ich, nach dem Rathe des Hrn. Fomm, eine kleine Hauptschlussmaschine (bezogen von der Anstalt der allgemeinen Electricitätsgesellschaft zu Berlin Nr. 2839) zur Erzeugung des oscillirenden *primären* Stromes benutzt, indem dieselbe in eine *Wechselstrommaschine* dadurch verwandelt worden ist, dass von zwei gegenüberliegenden Collectorstreifchen durch Bürsten stetig der Strom abgenommen wurde. Die Resultate erwiesen sich als sehr

gut: wenn die Maschine von 30 Accumulatoren gespeist ist, macht der Gramme'sche Ring von 4,5 bis 7 Umdrehungen in einer Secunde; der von der Maschine für das Inductorium gelieferte *primäre* Strom bietet von 9 bis 14 *Wechsel der Richtung* in einer Secunde, und die vom *secundären* Strome bedingte Ladungsdauer des Condensators beträgt

$$\text{von } {}^1/_{14} \text{ bis } {}^1/_9 \text{ sec.}$$

Dabei sind aber die Schwingungen der die Energie des *secundären* Stromes messenden Electrometernadel *merkwürdig regelmässig*, und die Berechnung einer Gleichgewichtslage aus Umkehrpunkten gibt eine auffallende Genauigkeit: öfters kommt es vor, dass die vier aus fünf Umkehrpunkten berechneten Gleichgewichtslagen *bis auf ein Zehntel eines Scalentheiles übereinstimmen*, und zwar bei grossen Schwingungsamplituden. Indessen, wie aus den weiter unten mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, bekommt man unter Anwendung der Wechselstrommaschine für die Dielectricitätsconstanten von *gut isolirenden* Flüssigkeiten sehr nahe richtige Werthe. Ich kann also die Anwendung dieser Maschine als ein sehr elegantes Mittel zur Untersuchung der dielectrischen Polarisation in *gut isolirenden* Substanzen empfehlen.

Beinahe ebenso regelmässig sind die Schwingungen der Electrometernadel bei Anwendung des Unterbrechers Nr. II, *wenn nur* die Rotationsgeschwindigkeit innerhalb der oben mitgetheilten Grenzen liegt.

Was den Unterbrecher Nr. I betrifft, so functionirte er überhaupt bei weitem nicht so regelmässig wie der Unterbrecher Nr. II. Dieser Umstand ist selbstverständlich dem kleineren Schwunge eines Rades zuzuschreiben. Der Unterbrecher Nr. I wurde von mir nur im Anfange der Arbeit benutzt, später aber ganz verlassen.

IV. Zur Herstellung von verschiedenen Verbindungen zwischen dem Doppelcondensator, dem Electrometer und dem Inductorium dient mir ein Commutator aus Paraffin. Derselbe gestattet:

1. Die obere und mittlere Platte des Doppelcondensators sowie das Electrometer zur Erde abzuleiten (die untere Platte, wie schon erwähnt, bleibt *stets* mit der Erde verbunden);

2. die obere Platte mit dem isolirten Pole des Inductoriums (der andere Pol stets zur Erde abgeleitet) *und gleichzeitig* die mittlere Platte mit dem Electrometer in Verbindung zu setzen;

3. das Electrometer *allein* mit dem erwähnten freien Pole des Inductoriums zu verbinden;

4. das Electrometer mit der oberen Platte *und* mit dem Inductorium zu verbinden, *indem* die mittlere Platte *isolirt* bleibt (NB.: die Anordnung für diese letzte Combination wurde nur bei den Vorversuchen benutzt; da sie sich als nicht nöthig erwiesen hat, wurde sie später beseitigt).

Alle Verbindungen sind mittels sehr dünner Messingdrähte hergestellt; zur Unterstützung derselben sind paraffinirte Glasstäbchen und Seidenfäden benutzt.

B. Messungsverfahren.

Nennen wir die *obere* Zwischenschicht des Doppelcondensators — „Schicht Nr. 1", die untere — „Schicht Nr. 2".

Nehmen wir weiter die Capacität des aus der oberen und mittleren Kupferplatte bestehenden Condensators, *wenn die Luft die betreffende Zwischenschicht füllt*, als Einheiten der Capacitäten an, dann ist die Capacität des von der mittleren und unteren Platte gebildeten Luftcondensators auch (sehr nahe: vgl. oben) gleich Eins. Wenn aber die Schichten Nr. 1 und 2 mit Flüssigkeiten von Dielectricitätsconstanten δ_1 resp. δ_2 erfüllt sind, so sind die Capacitäten der beiden Condensatoren gleich δ_1 bez. δ_2.

Es sei noch γ die als constant vermuthete Capacität des Electrometers in Doppelschaltung + der Capacität des Paraffincommutators + der Capacität sämmtlicher Zuleitungsdrähte.

Es seien jetzt die beiden Zwischenschichten mit Flüssigkeiten (δ_1 und δ_2) gefüllt; alle Platten und Electrometer seien zunächst mit der Erde verbunden, dann aber Electrometer und mittlere Platte isolirt und miteinander verbunden, während die obere Platte bis auf das Potential $= V$ geladen wird. Dann bekommt die mittlere Platte ein kleines Potential $= v$, welches am Electrometer gemessen wird. *Wenn wir nun annehmen*, dass die beiden Flüssigkeiten und alle benutzten

isolirenden Stützen *vollkommene Isolatoren* seien, so muss offenbar die Gleichung

$$\delta_1 (V - v) = \delta_2 v + \gamma v,$$

oder

$$(V/v) - 1 = (\delta_2 + \gamma)/\delta_1 \tag{3}$$

bestehen.

Natürlich kann unsere Voraussetzung in Wirklichkeit *nie in ganzer Strenge* erfüllt werden. Man kann indess annehmen, dass diesem ideellen Falle um so mehr genähert wird, je kleiner die Ladungsdauer ausfällt. Darauf beruht die Anwendung von Wechselströmen zur Bestimmung der Dielectricitätsconstanten; die Vermuthung wird von der Erfahrung bestätigt.

Es sei die obere Platte mit dem freien Pole eines Inductoriums, in welchem sehr rasche electrische Schwingungen vor sich gehen, verbunden; die mittlere Platte aber isolirt und mit einem Electrometer in Doppelschaltung verbunden.

Das Potential der oberen Platte V ist dann eine periodische Function der Zeit t mit einer sehr kleinen Periode $= \tau$.

Es sei v das Potential der mittleren Platte zur Zeit t.

Da τ *sehr klein* ist, *kann die Gleichung* (3) *als in jedem Augenblicke bestehend betrachtet werden.* Das heisst: *das Verhältniss*

$$V : v$$

kann als von t unabhängig betrachtet werden.

Wenn wir also

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau V^2\, dt = W^2$$

und

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau v^2\, dt = w^2$$

setzen, so wird:

$$V : v = \text{const.} = W : w,$$

und anstatt der Gleichung (3) wird die folgende bestehen:

$$(W/w) - 1 = (\delta_2 + \gamma)/\delta_1. \tag{4}$$

Auf unvollkommene Isolatoren angewandt gilt die Gleichung (4) nur angenähert; der oben ausgesprochenen Vermuthung gemäss ist aber die Annäherung um so grösser, je kleiner τ gemacht wird.

Die Grösse w ist nun unmittelbar durch das mit der mittleren Platte verbundene Electrometer gegeben; und zwar kann sie nach der Gleichung (2) (Abschnitt A, Artikel II) aus dem Werthe des Ausschlages α berechnet werden.

Die Berechnung von W geschieht ganz einfach im Falle, wo die zwei folgenden Voraussetzungen berechtigt sind: 1. dass die „electrostatische Capacität" der secundären Rolle des Inductoriums sehr gross gegen die von uns angenommene Capacitätseinheit erscheint; 2. dass die electrischen Schwingungen im Inductorium ganz regelmässig vor sich gehen und keine merkliche Aenderung während der zu den weiter beschriebenen Manipulationen nöthigen Zeit erfahren.

Nehmen wir für einen Augenblick an, dass die beiden Voraussetzungen erfüllt seien; dann verfahren wir folgendermaassen:

Nachdem der Ausschlag α bestimmt ist, trennen wir sowohl das Electrometer als auch das Inductorium von unserem Doppelcondensator ab und verbinden sie miteinander. Dann entspricht offenbar der neue Ausschlag A der Nadel dem Potentiale W, d. h. es besteht dann die Gleichung

$$A = \alpha . W^2.$$

In diesem Falle ist also

$$W : w = \sqrt{A} : \sqrt{\alpha},$$

und die Gleichung (4) wird zu

$$(\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}) - 1 = (\delta_2 + \gamma) : \delta_1. \tag{5}$$

Wenn aber die *erste* von den oben erwähnten Voraussetzungen *nicht* berechtigt ist, so *kann* die „electrostatische Capacität" des Inductoriums experimentell bestimmt und ihr Werth in der von uns angenommenen Einheit angegeben werden. Dann kann man, jedoch unter der Annahme, dass die zweite von jenen Voraussetzungen dennoch richtig ist, das oben beschriebene Verfahren noch anwenden; nur die Formeln

werden in diesem Falle ein wenig complicirter, indem die „electrostatische Capacität" des Inductoriums in die Gleichungen eintritt. Diese complicirteren Formeln theile ich nicht mit, weil bei meinen Versuchen die erste Voraussetzung so nahe erfüllt war, dass die „electrostatische Capacität" des Inductoriums wegen ihrer Grösse gegen die oben angenommene Capacitätseinheit nicht geschätzt werden konnte. Beim Anfange der Arbeit habe ich mehrmals versucht, diese Capacität zu bestimmen, indem ich folgendermaassen verfuhr: Ich bestimmte den Ausschlag des Electrometers bei der im Abschnitte A, Artikel IV, unter 3. bezeichneten Verbindung; dann wurde auf die unter 4. bezeichnete Verbindung commutirt und der Ausschlag von neuem bestimmt; dabei hat sich aber bei einer ziemlich grossen Anzahl derartiger Versuche kein Unterschied zwischen den Grössen der beiden Ausschläge ergeben. Deshalb betrachte ich es als berechtigt, das oben mitgetheilte vereinfachte Verfahren anzuwenden und zur Berechnung der Versuchsergebnisse die Formel (5) zu benutzen. Was aber die *zweite* der oben erwähnten Voraussetzungen betrifft, so konnte sie bei meinen Versuchen nur ausnahmsweise, in durchaus seltenen Fällen, nicht erfüllt sein. Die Bürgschaft dafür ist *erstens* die grosse Regelmässigkeit des Functionirens der Wechselstrommaschine und der beiden Unterbrecher (bei passenden Rotationsgsschwindigkeiten), welche Regelmässigkeit aus dem Verhalten der Ausschläge der Electrometernadel wohl erkennbar ist; *zweitens* aber auch die gute Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen einzelner Beobachtungen. Und zwar ist die Regelmässigkeit am grössten bei der Wechselstrommaschine, dann beim Unterbrecher Nr. II. Dem Unterbrecher Nr. I kommt in dieser Hinsicht die letzte Stelle zu.

Mein Verfahren besteht also im Folgenden:

I. Ich beginne mit der im Abschnitt A, Artikel IV unter 1. bezeichneten Verbindung, um die Möglichkeit zufälliger Electrisirung der Platten und des Electrometers beim Anfange des Versuches auszuschliessen;

II. dann commutire ich auf die Verbindung, welche unter 2. angedeutet ist, und bestimme den Ausschlag α;

III. schliesslich commutire ich auf die unter 3. bezeichnete Verbindung und bestimme den Ausschlag A.

Um die ganze Manipulation möglichst kurz zu machen, was von grosser Wichtigkeit ist, werden die Gleichgewichtslagen aus Schwingungen bestimmt, nämlich aus drei oder fünf Umkehrpunkten; für die Verkürzung der Dauer des Verfahrens ist der Umstand sehr günstig, dass die Schwingungen der Nadel meines Electrometers sehr rasch sind (vgl. oben). Das Abwarten des Eintretens der thatsächlichen Ruhe der Nadel raubt sehr viel Zeit, da die Luftdämpfung nur gering ist (vgl. oben), und kann deshalb gar nicht empfohlen werden. Zur Erleichterung der Berechnung von Gleichgewichtslagen aus Umkehrpunkten habe ich eine Hülfstabelle construirt.

Die Berechnung von Versuchsergebnissen geschieht nach der Formel (5). Dass die Berechnung, wenn sie sich auf *leitende* Flüssigkeiten und dabei auf *langsame* electrische Schwingungen bezieht, nur ganz *illusorische* Werthe für die Dielectricitätsconstanten geben kann, liegt auf der Hand. Aber ich habe mir, wie oben schon erwähnt ist, die Aufgabe gestellt, zu prüfen, ob nicht diese Werthe, bei Abnahme der Ladungsdauer $\tau/2$, sich *asymptotisch* einer festen unteren Grenze nähern.

Kehren wir zur Gleichung (5) zurück. Wenn die beiden Zwischenschichten des Doppelcondensators mit Luft erfüllt sind, kommt dieser Gleichung folgende Gestalt zu:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 2 + \gamma. \tag{6}$$

Wie aus (6) erhellt, geben die Versuche mit der Luft in den beiden Zwischenschichten unmittelbar den Werth der Constanten γ.

Wenn nun die Schicht Nr. 1 mit einer Flüssigkeit (von der D. C. $= \delta_1$) erfüllt ist, die Schicht Nr. 2 dagegen mit Luft, so verwandelt sich die Gleichung (5) in

$$(\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}) - 1 = (1 + \gamma) : \delta_1. \tag{7}$$

Derartige Versuche können also zur Bestimmung der Dielectricitätsconstante einer Flüssigkeit in Bezug auf Luft dienen, wenn der Werth von γ aus Vorversuchen bekannt ist.

Endlich können Versuche mit zwei Flüssigkeiten (Gleichung (5)) als *Controllversuche* dienen.

C. Ergebnisse.

Wegen der grossen Wichtigkeit einer möglichst genauen Kenntniss des Werthes von γ wurde zur Ermittelung desselben eine ziemlich grosse Anzahl Versuche angestellt.

Es möge das Protokoll einer derartigen Versuchsreihe mitgetheilt werden:

Unterbrecher Nr. II.

Die Rotationsgeschwindigkeit entspricht 10 Umdrehungen in 1 Secunde.

A	α	$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$	γ
210,4	30,5	2,63	0,63
200	28,7	2,64	0,64
205,3	29,3	2,65	0,65
209,4	30,2	2,63	0,63

Der Widerstand der primären Kette ist vergrössert.

A	α	$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$	γ
116,1	16,8	2,63	0,63
115	16,5	2,64	0,64

Mittel (aus 6 Versuchen): $\gamma = 0{,}64$.

Endgültige Resultate:

aus Versuchen mit

Unterbrecher Nr. II: $\gamma = 0{,}63$ (Mittel aus 117 Vers.)

Unterbrecher Nr. I: $\gamma = 0{,}65$ (Mittel aus 30 Vers.)

Wechselstrommaschine

$\gamma = 0{,}66$ (Mittel aus 98 Versuchen).

Dabei wurden fast immer die mässigen Rotationsgeschwindigkeiten der beiden Unterbrecher benutzt (welche Geschwindigkeiten, wie schon erwähnt, dem regelmässigsten Functioniren der Unterbrecher entsprechen). *Trotz einer grossen Anzahl von Beobachtungen konnte eine Abhängigkeit der Grösse γ von der Höhe der benutzten Potentiale* (von der Grösse A) *nicht nachgewiesen werden.* Auf eine solche Abhängigkeit deutet Hr. Arons bei dem von ihm benutzten Mascart'schen Electrometer hin.[1]) Uebrigens variirten bei meinen Versuchen die Potentiale innerhalb *nicht so weiter* Grenzen, wie es bei Hrn. Arons der Fall war. Dann aber weist auch eine solche Abhängigkeit auf einen Mangel an Symmetrie im Electrometer hin, was bei meinem Electrometer ausgeschlossen war, wie die Calibrirung desselben erwies (vgl. oben).

1) Arons, Wied. Ann. **35.** p. 294—295. 1888.

Was die Verschiedenheit der Werthe von γ bei verschiedenen Ladungsdauern betrifft (vgl. die oben angeführten Zahlen) so zeigen sie eine Gesetzmässigkeit (je kleiner die Ladungsdauer ist, desto kleiner fällt auch γ aus), wie sie wohl erklärbar zu sein scheint: es muss zu der *wahren* Capacität des Electrometers und der Zuleitungen (d. h. derjenigen Capacität, welche einer vollkommenen Isolation entsprechen würde) noch eine *scheinbare* hinzukommen, welche von der oberflächlichen Leitung der Seidenfäden und Unterstützungsstäbchen herrührt; es ist aber sehr wohl denkbar, dass die von Isolationsmangel herrührenden Electricitätsverluste (also auch die *scheinbare* Capacität) desto grösser sind, je länger die Ladungsdauer ausfällt; bei den ziemlich grossen Unterschieden in der Ladungsdauer, wie es bei den drei erwähnten Versuchsreihen der Fall war, können vielleicht diese Unterschiede einen wahrnehmbaren Einfluss auf das Resultat ausüben.

Jedenfalls kann die Verschiedenheit der Werthe von γ bei verschiedener Ladungsdauer nur einen kleinen Einfluss auf die Werthe der Dielectricitätsconstanten haben, nämlich: bei Berechnung dieser Werthe wird *nicht* γ *selbst*, sondern $1 + \gamma$ benutzt (vgl. Gleichung (7)). Es kann also dieser Einfluss *höchstens* durch 1,8 Proc. der Grösse einer zu bestimmenden Dielectricitätsconstante dargestellt werden.

Doch halte ich es für *nothwendig*, bei der Berechnung einer Dielectricitätsconstante immer denjenigen von den oben mitgetheilten Werthen von γ zu benutzen, welcher zur zugehörigen Unterbrechungsart gehört.

Jetzt theile ich die bei den Versuchen mit verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate mit. Die Versuche beziehen sich auf gewöhnliche Zimmertemperatur, die etwa zwischen 17° und 20° schwankte. Bei zähen Flüssigkeiten wurde der Durchfluss durch die dünnen Trichterröhren (bei Füllung von Zwischenschichten des Doppelcondensators) durch Ausübung eines Luftdruckes beschleunigt.

Die weiter unten mitgetheilten Werthe der Ladungsdauer $\tau/2$ wurden nach den Formeln (ω) und (Ω) (Abschnitt A. Art. III) berechnet; aus dem oben erörterten Grunde wird diesem Werthen keine absulute Genauigkeit zugeschrieben: es handelt sich nur um eine ungefähre Schätzung der Ladungsdauer.

Ich lasse das Protokoll einer der Beobachtungsreihen folgen:

Oleum sassafras verum.

Unterbrecher Nr. II.

$$\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}.$$

A	α	$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$
253,5	106,4	1,544
260,5	109,1	1,545
248	104,4	1,542
253,3	106,1	1,545
258,2	107,8	1,548
251	105	1,546
253,1	105,7	1,547

Mittel (aus 7 Vers.): $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 1{,}545$.

Die andere Reihe (aus 10 Vers.; nach einer neuen Füllung der Schicht Nr. 1) hat im Mittel ergeben:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 1{,}547.$$

Hauptmittel (aus 17 Vers.): **1,546.**

Hieraus ergiebt sich

$$\delta = \frac{1{,}63}{0{,}546} = 2{,}98.$$

Ueberhaupt wurden mit *jeder* der untersuchten Flüssigkeiten *mindestens* zwei Versuchsreihen bei *jeder* der benutzten Ladungsdauer angestellt; *jede* Reihe bezieht sich auf eine *frische* Füllung.

Endgültige Resultate.

A. Schlecht leitende Flüssigkeiten.

I. Benzol.

Dicht. = 0,879 bei 19°.

Unterbrecher Nr. I: $\delta = 2{,}11 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2600}\right)$ (aus 20 Vers.)

Unterbrecher Nr. II: $\delta = 2{,}17 \left(\frac{\tau}{8} \text{ von } \frac{1}{160} \text{ bis } \frac{1}{320}\right)$ (aus 30 Vers.)

Wechselstrommaschine

$$\delta = 2{,}18 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{12}\right).$$

(aus 50 Vers.)

Man sieht, dass die Wechselstrommaschine einen bis auf 3,3 Proc. richtigen Werth geliefert hat.

Die von anderen Forschern gefundenen Werthe sind: 2,198 (Silow); 2,43 (Winkelmann); 2,13 (bei 20° C.) (Negreano); 1,948 (Donle); 1,766 (Ladungsdauer = 1 Secunde) (G. Weber); 2,207 (Ladungsdauer = 1/8,33 [Sec.]) (G. Weber); 2,17 (Tshegläjew).

II. Olivenöl (käufliches).

Dicht. = 0,9158 bei 18° C.

Unterbrecher Nr. II	Wechselstrommaschine
$\delta = 2{,}81 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2700}\right)$	$\delta = 2{,}86 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{12}\right)$
(aus 25 Vers.)	(aus 45 Vers.)

Der Unterschied beträgt nur 1,8 Proc.

Die von anderen Forschern gefundenen Werthe sind: 3,08 (Arons und Rubens); 3,16 (Hopkinson).

Die bedeutenden Unterschiede sind wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass Olivenöl keine chemisch definirbare Substanz ist, und verschiedene Proben desselben ziemlich bedeutende Unterschiede der Zusammensetzung darbieten können.

B. Besser leitende Flüssigkeiten.

a) Aetherische Oele.

Eine grosse Anzahl dieser Oele wurde schon im Jahre 1889 für das physikalische Institut von der Firma H. König in Leipzig bezogen. Für manche dieser Oele wurde damals die Rotations- und Refractionsdispersion von Hr. R. Steinheil untersucht[1]). Unter den Oelen gibt es mehrere gleichen Namens, aber verschiedener Qualitäten. Ueber den Unterschied in der Herstellung der verschiedenen Sorten konnte nichts erfahren werden; dass aber die Oele von Verunreinigungen durch fette Oele vollständig frei und nur aus aromatischen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, wurde durch eine von Hrn. Steinheil angestellte Untersuchung nachgewiesen (l. c. pp. 12—13).

Im weiteren wird die von der Fabrik angewendete Unterscheidung der Proben durch Numerirung beibehalten (wie es auch in der Abhandlung von Steinheil geschehen ist).

Für die drei ersten von den weiter unten angeführten Oelen wurden die Werthe der Dielectricitätsconstanten, zur Controlle auch nach der Methode der Kraftmessung bestimmt.

1) Steinheil, Inaug.-Diss., München 1889.

Das Verfahren war das von den Hrn. Cohn und Arons[1]) vorgeschriebene. Als Flüssigkeitselectrometer wurde das von Hrn. Franke[2]) schon früher zu dem nämlichen Zwecke benutzte angewendet. Für dasselbe beträgt die Schwingungsdauer der „Nadel" in der Luft 18 sec, das logarithmische Decrement (ebenfalls in der Luft) 0,0100. Der Abstand des Spiegels von der Scala war gleich 560 cm. Zur Erzeugung von oscillirenden Ladungen wurde das schon oben erwähnte Inductorium benutzt; die Unterbrechung des primären Stromes (2 Daniel-Elemente, äusserer Widerstand von 5—15 Ohm) war vom Unterbrecher Nr. II bei der günstigsten (für die Regelmässigkeit des Functionirens desselben) Rotationsgeschwindigkeit besorgt; die Ladungsdauer, nach der Formel (Ω) berechnet, betrug dabei etwa 1/2400 sec.

Die Beobachtungen wurden folgendermaassen angestellt: zunächst bestimmte ich drei Umkehrpunkte der Nadel des Mascart'schen Electrometers; dann machte ich dasselbe mit dem Edelmann'schen Electrometer (Flüssigkeitselectrometer); schliesslich von neuem mit dem Mascart'schen Electrometer. Aus den beiden für die Mascart'sche Nadel berechneten Ausschlägen wurde das arithmetische Mittel genommen. Der Unterbrecher functionirte so regelmässig, dass die beiden Ausschläge sehr oft zusammenfielen. Die Umkehrpunkte wurden am Edelmann'schen Electrometer *nur* für die Schwingungen seiner „Nadel" in der Luft bestimmt; bei den Schwingungen dieser „Nadel" in Oelen war die Dämpfung sehr stark, und man konnte sehr wohl das Eintreten der thatsächlichen Ruhe derselben abwarten. Die Nullpunktsverschiebungen in den Oelen waren sehr klein im Verhältnisse zu den benutzten Ausschlägen: sie machten kaum $^1/_2$ Proc. derselben aus. Dieser Umstand ist der bedeutenden Schwere der von Hrn. Franke und mir für das Edelmann'sche Electrometer benutzten Nadel zuzuschreiben. Die davon herrührende kleine Empfindlichkeit des Edelmann'schen Electrometers verursachte aber für mich keinen Uebelstand, weil, wie oben erwähnt, das Mascart'sche Electrometer auch eine kleine Empfindlichkeit

1) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33.** p. 15—19. 1888.
2) Frank, Wied. Ann. **50.** p. 163. 1893.

besass, während die vom Inductorium gelieferten Potentiale genügend hoch waren.

Das von den Hrn. Cohn und Arons durch $F_0 : M_0$ bezeichnete Verhältniss (l. c. p. 16) erwies sich für mein Electrometer im Mittel gleich 2,80. Das Verhältniss erwies sich als von den benutzten Potentialen unabhängig.

Ich konnte die Kraftmessungsmethode nur für diejenigen Oele anwenden, von denen mir hinreichend grosse Mengen zur Füllung des Flüssigkeitselectrometers zur Verfügung standen.

Im weiteren behalte ich das Zeichen δ zur Bezeichnung der nach der Kraftmessungsmethode erhaltenen Werthe von Dielectricitätsconstanten bei; die nach der Capacitätsmethode bekommenen Werthe (welche, bei kleiner Ladungsdauer natürlich illusorisch sind) werden durch D bezeichnet.

I. Oleum Juniperi e baccis Nr. IV.

Dicht. = 0,9657 bei 19,5° C.

Capacitätsmethode:

Unterbrecher Nr. II:		Wechselstrommaschine:
$\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3800}$	$\frac{\tau}{2} = \frac{1}{1900}$	$\frac{\tau}{2} = \frac{1}{12}$
$D = 2{,}19$	$D = 2{,}45$	$D = 2{,}54$
(a. 20 Vers.)	(a. 10 Vers.)	(a. 10 Vers.)

Methode der Kraftmessung:

$$\delta = 2{,}29 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right)$$

(aus 30 Vers.)

Der von der Wechselstrommaschine gelieferte Werth ist bei diesem Oele schon bedeutend zu gross.

II. Oleum Foeniculi rectif. Nr. IV.

Dicht. = 0,9671 bei 20° C.

Capacitätsmethode:

Unterbrecher Nr. II:	Wechselstrommaschine:
$D = 4{,}32 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2900}\right)$	$D = 12{,}7 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{12}\right)$
(aus 30 Vers.)	(aus 2 Vers.)

Methode der Kraftmessung:

$$\delta = 4{,}50 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right)$$

(aus 20 Vers.)

II. Oleum Lavendulae extrafin. Nr. III.
Dicht. = 0,881 bei 20° C.
Capacitätsmethode:

Unterbrecher Nr. II:	Methode der Kraftmessung:
$D = 3{,}52 \left(\frac{r}{2} = \frac{1}{2400}\right)$	$\delta = 3{,}56 \left(\frac{r}{2} = \frac{1}{2400}\right)$
(aus 20 Vers.	(aus 40 Vers.)

Bei diesem Oele stimmen die nach beiden Methoden gefundenen Werthe befriedigend überein. Was die bedeutenderen Abweichungen derselben bei den ersten Oelen betrifft, so können sie vielleicht von dem Unterschiede in der Ladungsdauer herrühren. Der Sinn dieser Abweichungen steht mit dem Sinne jener Unterschiede in keinem Widerspruche. Die Möglichkeit einer derartigen Erklärung ist also nicht ausgeschlossen.

IV. Oleum Foeniculi rectif. Nr. III.
Dicht. = 0,9561 bei 20° C.

Unterbrecher	$\frac{r}{2}$	D	
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{12}$	17,7	(aus 6 Vers.)
Unterbrecher Nr. II	$\frac{1}{860}$	5,02	(aus 10 Vers.)
„ „	$\frac{1}{2400}$	4,44	(aus 17 Vers.)
„ „	$\frac{1}{3800}$	4,35	(aus 26 Vers.)

Eine *asymptotische* Annäherung der Werthe von D zu einer festen unteren Grenze tritt hier sehr deutlich hervor.

Wenn wir es ferner als berechtigt betrachten, in den oben mitgetheilten *kleinsten* Werthe von D etwa den wahren Dielectricitätsconstanten *nahe* kommende Grössen zu vermuthen (die Controlle durch die Kraftmessungsmethode scheint hierzu zu berechtigen), so können wir constatiren, dass bei den beiden oben angeführten Proben des „Oleum Foeniculi“ die Dielectricitätsconstanten nahezu gleich sind. Nur für die grösste Ladungsdauer ist der Unterschied der Werthe D sehr bedeutend, was auf eine merkliche Verschiedenheit des electrischen *Leitungsvermögens* der beiden Proben hinzudeuten scheint. Wenn nun aber die *wahren* Dielectricitätsconstanten der beiden Proben

wirklich nahezu einander gleich sind, dann gewährt die oben ausgesprochene Vermuthung über die Ursache einer bedeutenderen Abweichung zwischen den nach Capacitäts- bez. Kraftmessungsmethode für die Dielectricitätsconstante des „Oleum Foeniculi Nr. IV" gelieferten Werthen eine Bestätigung: in der That haben wir bei dem „Oleum Foeniculi Nr. III" einen Werth von D, welcher genau derselben Ladungsdauer entspricht, wie der Werth von δ beim „Oleum Foeniculi Nr. IV"; die Zusammenstellung der beiden Werthe zeigt aber, dass zwischen ihnen nur ein 1,3 Proc. grosser Unterschied besteht:

Ol. Foenic. r. Nr. IV:	Ol. Foenic. r. Nr. III:
$\delta = 4{,}50\left(\frac{r}{2} = \frac{1}{2400}\right)$	$D = 4{,}44\left(\frac{r}{2} = \frac{1}{2400}\right)$

V. Oleum Juniperi e ligno Nr. III.
Dicht. = 0,909 bei 19° C.

Unterbrecher	$\frac{r}{2}$	D	
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{10}$	29,1	(aus 7 Vers.)
„	$\frac{1}{11{,}6}$	26,3	(aus 7 Vers.)
„	$\frac{1}{12}$	20,7	(aus 7 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{440}$	15,9	(aus 10 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3600}$	5,26	(aus 22 Vers.)

VI. Oleum Juniperi e ligno Nr. II.
Dicht. = 0,939 bei 19° C.

Unterbrecher	$\frac{r}{2}$	D	
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{9{,}6}$	20	(aus 9 Vers.)
„	$\frac{1}{12}$	9,8	(aus 10 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{380}$	7,23	(aus 16 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3840}$	3,55	(aus 18 Vers.)

VII. Oleum Juniperi e ligno Nr. III.
Dicht. = 0,909 bei 19° C.

Unterbrecher	$\frac{\tau}{2}$	D	
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{12,3}$	12,6	(aus 9 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{300}$	4,29	(aus 12 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3120}$	2,98	(aus 25 Vers.)

VIII. Oleum Juniperi e ligno Nr. IV.
Dicht. = 0,973 bei 18,5° C.

Unterbrecher	$\frac{\tau}{2}$	D	
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{12,4}$	31,3	(aus 10 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{360}$	18,3	(aus 10 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3360}$	4,82	(aus 20 Vers.)

Für alle vier angeführten Proben des Wachholderöls aus Holz ist die Drehung der Polarisationsebene von Hrn. R. Steinheil gemessen worden.

Ich lasse eine Zusammenstellung der Werthe der Dielectricitätsconstanten dieser Oele mit den Grössen der ihnen zukommenden Drehungen folgen.

Nummern der Probe des Wachholderöls ans Holz	D. C.	Drehung	Dichtigkeit bei 19° C.	Zähigkeit
Nr. I	5,26	klein: 1,2' für das ganze Spectrum	0,985	Am grössten
Nr. II	3,55	35,29° für die Fraunhofer'sche Linie *B*	0,939	zwischen den den Nummern III und IV zukommenden
Nr. III	2,98	43,09° für die *B* Linie	0,909	am kleinsten
Nr. IV	4,82	19,09° für die *B* Linie	0,973	zwischen den den Nummern I und II zukommenden

Die Grössen der Drehung (alle Proben links drehend) beziehen sich auf eine 20 cm lange Flüssigkeitsäule.

Die Zähigkeiten wurden nur qualitativ nach den Durchflusszeiten durch ein und dasselbe Rohr geschätzt.

Es lassen sich folgende Getetzmässigkeiten für diese vier Oele gleichen Namens, aber verschiedener Qualität, constatiren: je grösser die Dielectricitätsconstante ist, desto grösser sind auch Dichtigkeit und Zähigkeit, desto kleiner aber fällt die Drehung aus. Bei den Proben Nr. II und Nr. III besteht sogar umgekehrte Proportionalität zwischen der Dielectricitätsconstante und der Drehung für die *B*-Linie:

43,09 : 35,29 = 1,221, während 3,55 : 2,98 = 1,219.

IX. Oleum Juniperi e baccis Nr. III.
Dicht. = 0,876 bei 18° C.

	$\frac{r}{2}$	D	
Unterbrecher			
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{11,2}$	2,78	(aus 10 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{320}$	2,55	(aus 18 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3600}$	2,40	(aus 15 Vers.)

X. Oleum Sassafras verum.
Dicht. = 1,065 bei 21° C.

	$\frac{r}{2}$	D	
Unterbrecher			
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{12}$	13,2	(aus 6 Vers.)
„	$\frac{1}{13}$	11,1	(aus 6 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{380}$	3,24	(aus 15 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{880}$	3,02	(aus 19 Vers.)
„ „	$\frac{1}{2400}$	2,98[1])	(aus 17 Vers.)
„ „	$\frac{1}{5000}$	2,99	(aus 16 Vers.)

1) Eines der bezüglichen Protokolle ist oben angeführt.

XI. Oleum Petroselini.
Dicht. = 0,9782 bei 19° C.

	$\frac{\tau}{2}$	D	
Unterbrecher			
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{13}$	9,8	(aus 10 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{450}$	3,44	(aus 10 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{2900}$	3,07	(aus 20 Vers.)

XII. Oleum Foeniculi rectif. Nr. I.[1])

	$\frac{\tau}{2}$	D	
Unterbrecher			
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{13}$	20	(aus 30 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{240}$	10,1	(aus 18 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{5400}$	4,45	(aus 12 Vers.)

XIII. Oleum Lavendulae extrafin Nr. I.
Dicht. = 0,9028 bei 19° C.

	$\frac{\tau}{2}$	D	
Unterbrecher			
Wechselstrommaschine	$\frac{1}{13}$	20,5	(aus 22 Vers.)
Unterbrecher Nr. I	$\frac{1}{450}$	6,6	(aus 16 Vers.)
„ Nr. II	$\frac{1}{3600}$	3,89	(aus 20 Vers.)

b. Alkohol.

I. Eine der beiden untersuchten Proben wurde unter dem Titel „absoluter Alkohol“ bezogen. Jedoch hat die Dichtigkeitsbestimmung für diese Probe ergeben: Dicht. = 0,797 bei 15° C. Hieraus ergiebt sich nach der „alkoholometrischen Tabelle“ die Stärke des Alkohols gleich etwa 99 Proc.

Ich lasse das Protokoll einer von den mit dieser Probe angestellten Versuchsreihen folgen:

1) Die Dichtigkeit wurde nicht bestimmt.

Unterbrecher Nr. II.
Capacitätsmethode:

$$\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3240} \text{ [sec.]}$$

A	α	$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$
257,5	219,8	1,082
265,9	232,6	1,069
256,2	224,1	1,069
271,9	232,9	1,080
293,9	267,5	1,048
291,2	255,4	1,068
268,8	249,1	1,073
343,5	292	1,084
281,1	253,3	1,053
278	245,8	1,063
304	264,9	1,071

Mittel (aus 11 Beobachtungen): $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 1{,}069$

Die zweite Reihe (nach einer neuen Füllung der Schicht Nr. 1) hat ergeben:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} : = 1{,}071 \text{ (aus 10 B.)} \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3250}\right).$$

Die dritte Reihe:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} : = 1{,}063 \text{ (aus 10 B.)} \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3260}\right).$$

Die vierte Reihe:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} : = 1{,}066 \text{ (aus 10 B.)} \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3240}\right).$$

Hauptmittel: $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 1{,}067$ (aus 41 B.)

Die Formel (7) (Abschnitt B) ergiebt also für diese Probe:

$$D = \frac{1630}{67} = 24{,}4 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3250}\right).$$

Die von anderen Forschern gefundenen Werthe sind: $\delta = 26{,}5$ (98 Proc.) Cohn und Arons); $\delta = 25{,}8$ („absolut", bei 14°.) (Tereschin); $\delta = 22{,}29$ (Dicht. = 0,811 bei 15° C.) (Donle).

II. Die andere Probe wurde unter dem Titel „96 proc. Alkohol" bezogen. Sie hatte lange in einer grossen Vorrathsflasche gestanden. Unmittelbar vor den Versuchen wurde eine Dichtigkeitsbestimmung ausgeführt. Aus dem Werthe der Dichtigkeit konnte geschlossen werden, dass zu den Versuchen nur etwa 93 proc. starker Alkohol benutzt wurde.

Unterbrecher Nr. II.

Capacitätsmethode:

$$D = 67{,}9\left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{1400}\right); \quad \text{(aus 5 Vers.)} \qquad D = 34{,}7\left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3600}\right) \quad \text{(aus 30 Vers.)}$$

Kraftmessungsmethode:

$$\delta = 32{,}4\left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right)$$

(aus 15 Vers.)

Bei einem so wasserreichen Alkohol gibt also der Unterbrecher Nr. II unter Anwendung der Capacitätsmethode noch zu grosse Werthe. Da aber mein Unterbrecher Nr. II natürlich *kein* letztes Wort der Technik darstellt, so wage ich zu vermuthen, dass mit einem noch bedeutend grösseren und (das ist die Hauptsache) noch mehr Unterbrechungen bei einer Umdrehung gestattenden Unterbrecher vielleicht sogar die Dielectricitätsconstante des Wassers nach der Capacitätsmethode richtig bestimmt werden kann.

Wie schon erwähnt, gibt der Unterbrecher Nr. II die besten Resultate, wenn seine Rotationsgeschwindigkeit in den Grenzen liegt, welche 10 und 16 Umdrehungen in einer Secunde entsprechen. Bei grösseren Geschwindigkeiten werden nicht nur die Electrometernadelausschläge bedeutend unregelmässiger, sondern es wird auch eine sehr deutliche Zunahme der Werthe von D wahrgenommen. Bei manchen gut leitenden Flüssigkeiten habe ich sogar bei 41 Umdrehungen in einer Secunde Werthe von D gefunden, welche etwa doppelt so gross sind wie diejenigen, welche den günstigsten Rotationsgeschwindigkeiten entsprechen. Das deutet offenbar auf ein bei grossen Geschwindigkeiten stattfindendes Uebersprungen der Bürste hin. Die erwähnten Grenzen, innerhalb deren die günstigsten Geschwindigkeiten liegen, wurden aus sehr vielen Vorversuchen bestimmt.

Es mögen noch die Resultate einiger Controllversuche (mit zwei Flüssigkeiten) mitgetheilt werden.

I. Die Schicht Nr. 1 ist mit Olivenöl, die Schicht Nr. 2 mit Benzol gefüllt. Es ist also $\delta_1 = 2{,}81$ und $\delta_2 = 2{,}11$ (vgl. oben), und der nach der Formel (5) *berechnete* Werth von

$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ ist 1,975; der *beobachtete* Werth aber desselben Verhältnisses betrug 1,980.

Unterbrecher Nr. II $\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2600}$;

bei Berechnung ist deshalb $\gamma = 0{,}63$ angenommen.

II. Umgekehrte Füllung.

Unterbrecher Nr. II $\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2600}$.

Es ist also $\delta_1 = 2{,}11$ und $\delta_2 = 2{,}81$; $\gamma = 0{,}63$.

$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*berechnet*) $= 2{,}63$; $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*beobachtet*) $= 2{,}66$.

III. Die Schicht Nr. 1 enthält — „Oleum Lavendulae extraf. Nr. III“; die Schicht Nr. 2 — „Oleum Foeniculi rect. Nr. 3“.

Unterbrecher Nr. II $\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}$.

Es ist

$$D_1 = 3{,}52 \left(\text{bei } \frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right) \text{ und } D_2 = 4{,}44 \left(\text{bei } \frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right);$$

$$\gamma = 0{,}63.$$

$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*berechnet*) $= 2{,}44$; $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*beobachtet*) $= 2{,}48$.

IV. Die Schicht Nr. 1 enthält — „Oleum Lavendulae extraf. Nr. III“; die Schicht Nr. 2 — „Oleum Sassafras verum“.

Unterbrecher Nr. II $\frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}$.

Es ist also:

$$D_1 = 3{,}53 \left(\text{bei } \frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right) \text{ und } D_2 = 2{,}98 \left(\text{bei } \frac{\tau}{2} = \frac{1}{2400}\right);$$

$$\gamma = 0{,}63.$$

$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*berechnet*) $= 2{,}026$; $\sqrt{A} : \sqrt{\alpha}$ (*beobachtet*) $= 2{,}026$.

V. Die Schicht Nr. 1 enthält den 99 proc. Alkohol; die Schicht Nr. 2 — „Oleum Foeniculi rectif. Nr. III“.

Unterbrecher Nr. II $\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3600}$.

Im Mittel (aus 6 Versuchen) ist gefunden:

$$\sqrt{A} : \sqrt{\alpha} = 1{,}198.$$

Es ist:

$$D_2 = 4{,}35 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3800}\right); \quad \gamma = 0{,}63.$$

Also:

$$D_1 = D \text{ (Alkohol, } 99\,\%) = \frac{4{,}98}{0{,}198} = 25{,}1 \left(\frac{\tau}{2} = \frac{1}{3600}\right).$$

Um noch raschere, als die vom Unterbrecher Nr. II gelieferten, electrische Schwingungen zu erhalten, habe ich versucht, die bei Entladungen von Leydener Flaschen entstehenden Oscillationen bei meiner Methode anzuwenden. Leider aber ging es nicht: aus den grossen Werthen, welche dabei für die Dielectricitätsconstanten ätherischer Oele erhalten wurden, liess sich mit Sicherheit erkennen, dass für die Ladung des Doppelcondensators nicht die Entladungsoscillationen, sondern nur die eigenen electrischen Schwingungen eines die Ladung der benutzten Leydener Flasche besorgenden Inductoriums maassgebend waren (es wurde nicht das oben erwähnte, sondern ein anderes Inductorium dazu benutzt; der primäre Strom wurde dabei auf übliche Weise automatisch unterbrochen).

8. *Zur Lehre vom Sitz der Electricität in Condensatoren; von A. Kleiner.*

Von den Versuchen, durch welche eine wesentliche Betheiligung an der Inductionswirkung in Condensatoren dem Dielectricum zugewiesen wird, ist besonders demonstrativ das Franklin'sche Experiment, durch welches gezeigt wird, dass man in einem geladenen Condensator die leitenden Theile abtrennen und einzeln entladen kann und nach Wiederzusammenstellen von Dielectricum und Belegungen den Apparat geladen findet. Dieser Versuch ist einer Ergänzung fähig, indem durch Messungen festgestellt werden kann das Verhältniss der auf den leitenden Belegungen befindlichen Electricitätsmengen zu der im ganzen im Condensator vorhandenen; zufolge der Vorstellungen, welche sich heutzutage immer mehr befestigen, müsste dies Verhältniss ein kleines sein, indem die Polarisation im Dielectricum ganz wesentlich den Zustand des Geladenseins ausmacht.

Die weitgehende Analogie zwischen magnetischer und dielectrischer Polarisation legt es nahe, auch folgenden Versuch auszuführen: Wenn man einen geladenen Condensator durch einen den Belegungen parallelen Schnitt durch das Dielectricum in zwei Hälften zerlegt, sodann die einander zugekehrten Spaltflächen mit Belegungen versieht, so wird man möglicherweise die beiden Hälften wie den ursprünglich gegebenen Condensator geladen finden, und zwar auch dann, wenn man nach dem Spalten die ursprünglichen Belegungen einzeln abgehoben und entladen hat. Das Versuchsresultat wäre analog demjenigen des Zerbrechens eines Magnets und der Versuch müsste sich mit den Theilstücken beliebig oft wiederholen lassen mit dem gleichen Erfolg. Derartige Versuche lassen sich leicht ausführen mit einem Condensator, der aus einem beidseitig belegten Glimmerblatt besteht.

Bei der Ausführung derartiger Beobachtungen habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen. Die untersuchten Condensatoren waren dünne Platten, die auf der einen Seite mit

einer kreisförmigen Stanniolbelegung von 9 cm Durchmesser versehen wurden, während die andere Belegung gebildet wurde durch die Oberfläche reinen Quecksilbers, auf welche die Platten gelegt wurden; dies Quecksilber befand sich in einer cylindrischen in Paraffin ausgedrehten Höhlung von 9 cm Durchmesser, und es wurde entweder das Quecksilber mit dem einen Pol einer Ladebatterie verbunden, während die Stanniolbelegung zur Erde abgeleitet war, oder umgekehrt. Wenn das Quecksilber und die Plattenoberflächen rein sind, so legen sich letztere ohne Blasenbildung und fest adhärirend an das Quecksilber, was sich an durchsichtigen, noch nicht belegten Platten constatiren lässt. Die Condensatoren wurden durch eine Ladungssäule bis zu einem Potential von etwa 300 Volt geladen, die Ladungsmenge wurde bestimmt durch Beobachtung des Integralstromes bei momentaner Entladung durch ein empfindliches Galvanometer. Durch Vorversuche wurde die einzuhaltende Ladungszeit ermittelt; bei paarweise zusammengehörigen Beobachtungen wurden Ladungsverluste durch mangelhafte Isolation gleichgemacht und ihr Einfluss eliminirt, indem die Zeitintervalle zwischen Beendigung der Ladung und Entladung gleichgemacht wurden. Vor jedem Versuch wurden die von vorhergehenden herrührenden Rückstände entfernt.

Behufs Feststellung des Verhältnisses der auf den Belegungen befindlichen zur gesammten Ladungsmenge wurden zwei verschiedene Verfahren eingeschlagen.

In den zuerst ausgeführten Versuchen wurden die folgenden Beobachtungen vorgenommen: Es wurde der Condensator während der Ladungsdauer geladen, hierauf vom Quecksilber getrennt, das letztere und die Stanniolbelegung einzeln mit der Erde verbunden, dann wurde der Condensator wieder zusammengestellt und jetzt der Entladungsausschlag am Galvanometer abgelesen. Unmittelbar darauf wurde unter Einhaltung gleicher zeitlicher Verhältnisse der Condensator in gewöhnlicher Weise geladen und entladen. Bei diesen Versuchen blieb also das Stanniol dauernd in Verbindung mit dem Dielectricum.

In einigen späteren Versuchsreihen wurde nach Abheben des Condensators vom Quecksilber sofort auch die Stanniolbelegung vom Dielectricum abgehoben (mit Ebonitpincetten) und

entladen, sodass nun die Dielectricumsplatte beiderseits ohne Leiter war und es wurde erst jetzt der Condensator wieder zusammengestellt und der Entladungsausschlag beobachtet; hierauf wurde eine neue Ladung und Entladung in gewöhnlicher Art vorgenommen. Um über die Rolle der Rückstände bei diesen Messungen ins Klare zu kommen, stellte ich auch einige Beobachtungen über die Grösse eines erstmaligen Rückstandsausschlages nach einer bestimmten, bei beiden Entladungsarten gleichen Zeit an.

Ganz ähnlich gestalteten sich die Beobachtungen, wenn das Dielectricum gespalten werden sollte. Es wurde jetzt zuerst der Entladungsausschlag in gewöhnlicher Weise ermittelt, dann wieder geladen, nun das Glimmerblatt vom Quecksilber abgehoben und gespalten. Das eine Spaltstück wurde zunächst auf die Seite gelegt, am anderen die Stanniolbelegung zur Erde abgeleitet (mit oder ohne Abnehmen vom Glimmer), nach Entladen des Quecksilbers die drei Bestandtheile wieder zusammengelegt und jetzt der Entladungsausschlag gemessen. Die Manipulationen nach Beendigung der Ladung bis zur Entladung dauerten etwa 30 Sec.; eine ebenso lange Zeit war bei der ersten Beobachtung am ungespaltenen Condensator zwischen Ladung und Entladung verstreichen gelassen worden.

Nachdem in dieser Weise die Beobachtungen am einen Spaltstück vorgenommen worden, was etwa zwei Minuten in Anspruch nahm, konnte in vielen Fällen (bei trockener Luft) auch noch das zweite, das inzwischen ohne Belegung auf dem Tisch gelegen, untersucht werden. Es wurde mit der einen Seite auf das Quecksilber gelegt, auf der anderen mit einer Stanniolbelegung versehen und jetzt die Entladung durch das Galvanometer beobachtet. An beiden Spaltstücken wurden sodann Ladungsbestimmungen mit ihrer nunmehr vergrösserten Capacität vorgenommen.

Resultate.

1. Es sollen zunächst die Resultate von Beobachtungen angegeben werden, bei welchen blos die eine Belegung, das Quecksilber, vom Dielectricum getrennt und entladen wurde, während die andere an der Dielectricumsplatte belassen und dort zur Erde abgeleitet wurde.

Der Entladungsausschlag *mit* Zerlegen des Condensators werde mit α bezeichnet, der *ohne* Trennung beobachtete mit α'. Die untereinanderstehenden Werthe von α und α' sind zusammengehörig.

I. Glimmercondensator.
Ladungszeit 10″, Entladung 10″ nach der Ladung.
Rückstand nach 15 Sec. 0,3 Sc.

α	19	21,5	22,5	23,5	22,5	23,6
α'	22,5	22,0	23	22,5	23,5	23,6

II. Glimmer, wie oben.
Rückstand nach 20 Sec. 2 Sc.

α	47	49	47	48
α'	48	49	48,5	49

III. Glascondensator, 0,1 mm dick.
Ladungszeit 10″, Entladung nach 10″. Rückstand nach 20 Sec. 15 Sc.

α	60	63	59	62	62	63	60
α'	63	67	60	65	65	65	59

IV. Ebonitcondensator.
Ladungszeit 10″, Entladung nach 10″. Rückstand nach 15 Sec. 1 Sc.

α	5	4,8	3,5	5	5
α'	5	4,5	5	5	5

2. Von den vielen Versuchen, bei welchen ausser dem Quecksilber auch das Stanniol vom Dielectricum getrennt und entladen wurde, seien folgende aufgeführt, bei welchen auch der Rückstandsausschlag nach gemessener Zeit nach dem ersten Ausladen angegeben ist.

Das Auseinandernehmen und Wiederzusammensetzen nahm 30″ in Anspruch; α und α', mit der frühern Bedeutung sind also 30″ nach beendigter Ladung beobachtet, r und r', die zugehörigen Rückstandsausschläge 10 Secunden nach der ersten Momentanentladung. Das Dielectricum war Glimmer.

α	31	40	43
r	22	24	20
α'	34	41	40
r'	19	22	22

3. Weniger regelmässig gestalteten sich die Versuche, bei welchen das Dielectricum gespalten wurde, weil wegen der vielen, zwischen Ladung und Entladung vorzunehmenden Manipulationen meistens eine ziemlich lange Zeit, 30—50″,

bis zur Entladung verfloss; der zuerst am ungetheilten Condensator bestimmte Entladungsausschlag α' musste wegen der Verluste für dies Zeitintervall interpolirt werden; zu dem Zwecke ist jeweils durch Vorversuche die Abnahme der beobachtbaren Entladungsausschläge α' mit Zunahme der Zeit t, welche zwischen Beendigung der Ladung bis zur Entladung verstrich, ersichtlich gemacht.

Die Beobachtungen wurden an Glimmercondensatoren ausgeführt.

I.

t	α'
1″	33
10	30
20	28
30	26,5

Rückstand nach 15 Sec. 6 Sc.

1. Spaltstück $t = 45''$ und $\alpha = 21$ Sc.
2. „ $t = 120''$ „ $\alpha = 11$ „

II.

t	α'
1″	62
10	60
20	59,5
30	58

Rückstand nach 10 Sec. 2 Sc.

1. Spaltstück $t = 50$ Sec. $\alpha = 54$ Sc.

Rückstand nach 20 Sec. 2 Sc.

III.

t	α'
1″	48
10	46
20	44
30	43

1. Spaltstück $t = 36$ Sec. $\alpha = 36$ Sc.

Derartige Versuche sind noch viele ausgeführt worden. Es seien noch folgende Notizen erwähnt: Ein Glimmercondensator hatte einen Entladungsausschlag von 31 Sc. gegeben, wenn er 20 Sec. nach beendigter Ladung entladen wurde. Ein erstes Spaltstück ergab 42 Sec. nach dem Laden 32 Sc.; das andere konnte erst 1,5 Minuten später mit Belegung versehen und entladen werden; es erfolgte ein Ausschlag von 20 Scalentheilen nach entgegengesetzter Seite, wie bei der Entladung des ursprünglichen Condensators; unabsichtlich war es in ver-

kehrter Lage behufs Entladung auf das Quecksilber gelegt worden.

Eine Uebersicht der Beobachtungsresultate zeigt zunächst, dass die Beobachtungen nicht genau genug sind, um das Verhältniss der auf den Condensatorbelegungen befindlichen, zur gesammten Ladungsmenge exact feststellen zu lassen; die Unsicherheiten rühren daher, dass es nicht gelang in zwei aufeinanderfolgenden Versuchen genau gleiche Contacte der Dielectricumplatten mit dem Quecksilber herzustellen; aber das geht aus den Beobachtungen hervor, dass der Effect des Ableitens der Belegungen eines Condensators, nachdem sie vom Dielectricum getrennt worden, nicht wesentlich verschieden ist von dem, was sich ergiebt, wenn man die fest mit dem Dielectricum verbunden bleibenden Belegungen abwechselnd ableitend berührt; d. h. aus den Leitern eines geladenen Condensators kann man nicht mehr Electricität entnehmen, als ihrer Capacität entspricht, wenn sie für sich isolirt aufgestellt sind. Es liegt nahe, dies dahin zu formuliren, dass das Geladensein eines Condensators im Zustande des Dielectricums, nicht der Belegungen, zu suchen ist.

Als Resultat des Spaltens des Dielectricums eines geladenen Condensators hat sich ergeben, dass jedes der Spaltstücke, mit Belegungen versehen, dieselbe Ladungsmenge ergeben, wie der unzerlegte Condensator ergeben haben würde, gleiche Verluste durch Ableitung vorausgesetzt. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schliessen, dass man in einem geladenen Glimmercondensator das Dielectricum in beliebig viele, den Grenzflächen parallele Stücke spalten, und jedem einzelnen dieselbe Ladung wie dem unzerlegten Condensator entnehmen könnte, wenn die Isolation eine absolute wäre. Die einfachste Interpretation dieses Verhaltens besteht wohl in der Annahme, dass im Dielectricum eines geladenen Condensators eine electrische Polarisation existire, welche ähnlich ist der magnetischen Polarisation, die wir in Magneten annehmen; wollte man in die Construction einer Vorstellung dieser dielectrischen Polarisation Fernewirkungen eintreten lassen, dann könnten diese Fernewirkungen jedenfalls nur moleculare sein.

Aus den beschriebenen Versuchen lässt sich ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dielectrischer und magnetischer

Polarisation erkennen. Während die in einer dünnen Lamelle eines Dielectricums erregte, senkrecht zu den Begrenzungen stehende Polarisation in der sich selbst überlassenen Substanz fortbesteht (soweit nicht mangelhafte Isolation sie reducirt), lässt sich transversale magnetische Polarisation in Eisenlamellen nur so lange erhalten, als die sie erregenden Einwirkungen benachbarter Magnete fortdauern; in der sich selbst überlassenen Substanz verändert sich die transversale Magnetisirung in eine den Begrenzungsflächen parallele.

Zürich, Mai 1894.

9. *Zur Magnetisirung von eisernen Cylindern; von O. Grotrian.*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [1]) habe ich gezeigt, dass das magnetische Moment eines Vollcylinders von etwa 110 mm Länge und 33 mm Durchmesser bei geringem Sättigungsgrade merklich gleich ist dem magnetischen Momente eines Hohlcylinders von derselben Länge und gleichem äusseren Durchmesser bei Wandstärken von 0,802 bis 2,868 mm. Es ist daran von mir die Schlussfolgerung geknüpft, dass in *merklicher* Weise bei schwachen magnetisirenden Kräften zunächst nur die äusseren Schichten eines Vollcylinders magnetisirt werden.

Namentlich gegen diese und ausserdem einige andere von mir gezogene Schlussfolgerungen sind Einwände erhoben worden seitens der Hrn. H. du Bois [2]) und M. Ascoli. [3]) Ersterer sucht an der Hand der neueren Magnetisirungstheorie in Verbindung mit gewissen Versuchsresultaten zu zeigen, dass meine „unseren üblichen Grundannahmen völlig zuwiderlaufenden Schlüsse" nicht nothwendiger Weise gezogen zu werden brauchen. Hr. Ascoli bemerkt im Beginn seiner Abhandlung in Bezug auf meine Schlussfolgerung hinsichtlich des Eindringens der Magnetisirung „Dieser Schluss ist auf einer falschen Auslegung der experimentellen Resultate basirt" und sucht namentlich auf Grund von Beobachtungen, angestellt an Bündeln von dünnen Eisendrähten, die zu Cylindern formirt sind, meine Schlussfolgerungen zu entkräften.

Zunächst halte ich es für nothwendig, meine Anschauung hinsichtlich des Vorganges, der die nahe Uebereinstimmung

1) Der Magnetismus eiserner Hohl- und Vollcylinder, Wied. Ann. **50.** p. 705. 1893.

2) H. du Bois, Wied. Ann. **51.** p. 529.

3) M. Ascoli, Atti della Reale Accad. dei Lincei. p. 177. 1894; Hr. Ascoli hat eine Fortsetzung seiner Untersuchungen in Aussicht gestellt.

der magnetischen Momente von Hohl- und Vollcylindern bewirkt, im Folgenden etwas ausführlicher, als dieses bisher geschehen ist, darzulegen.

Wenn von mir gesagt ist, dass in *merklicher* Weise bei schwachen magnetisirenden Kräften zunächst nur die äusseren Schichten magnetisirt werden, so ist dagegen die Frage, inwieweit in untergeordnetem Maasse die axialen Schichten bei geringem Sättigungsgrade magnetisirt werden, von mir als offene Frage behandelt worden. Es heisst nämlich in meiner Arbeit p. 737: „Ob bei äusserst schwachem Strome die Magnetisirung bis zur axialen Faser hin erfolgt, mag dahin gestellt bleiben. Den Versuchen nach scheint das der Fall zu sein."

Gelegentlich habe ich von einem „Eindringen" des Magnetismus gesprochen. Mit dem Worte „Eindringen" habe ich in möglichst kurzer Bezeichnungsweise weiter nichts als die nach meiner Ansicht thatsächlich vorhandene Vertheilung der Magnetisirung im Innern der Eisencylinder zum Ausdruck bringen wollen, bei welcher geringe Sättigungsgrade vorausgesetzt die oberflächlichen Schichten erheblich stärker magnetisirt sind als die axialen.

Ohne eine vorgefasste Meinung für oder gegen irgend eine Theorie der Magnetisirung habe ich die ungleichmässige Vertheilung einer Schirmwirkung zugeschoben, welche die äusseren Schichten auf die inneren ausüben. Dieser Auffassung habe ich allerdings bisher nicht weiter Ausdruck verliehen, namentlich deshalb nicht, weil ich keinen Weg sah, irgendwie rechnerisch vorzugehen. Der Vorgang ist ja nichts weniger als einfach, da auch die inneren Schichten auf die äusseren einwirken können. Wenn daher Hr. Ascoli, falls ich ihn richtig verstanden habe, mir die Ansicht zuschiebt, es sei ein Hinderniss vorhanden, welches sich dem Eindringen der Magnetisirung widersetzt („ostacolo alla penectrazione della magnetizzazione nelle parti interne")[1], so acceptire ich dieses Hinderniss in dem Sinne, dass ich unter letzterem die durch die oberflächlichen magnetisirten Schichten entstandene mehr oder weniger vollständige Schirmwirkung verstehe.

1) l. c. p. 183.

Die Erklärung, welche Hr. du Bois für die genäherte Gleichheit der magnetischen Momente von Hohl- und Vollcylindern gibt, lässt sich wohl nicht widerlegen, so lange man nur die bisher von mir veröffentlichten Resultate [1]) berücksichtigt. Die Einwände des Hrn. Ascoli sind gleichfalls höchst beachtenswerth, dürften aber kaum als endgültig entscheidend angesehen werden können. Da nach meinem Dafürhalten das bis jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial keineswegs zur Klärung der in Rede stehenden Frage genügt, so scheint es mir wenig erspriesslich zu sein, hier in eine eingehende Besprechung der Ausführungen der Hrn. du Bois und Ascoli einzutreten. Dagegen möchte ich im Folgenden die Resultate einiger Versuche mittheilen, die als Ergänzung des Beobachtungsmaterials für die hier behandelte Frage zu betrachten sind.

Mit diesen Versuchen habe ich das Ziel verfolgt, weitere Anhaltspunkte über die Vertheilung der Magnetisirung im Innern von Eisencylindern zu gewinnen. Es beziehen sich dieselben namentlich auf die Stirnfläche der Cylinder, den senkrecht zur Axe durch die Mitte gelegten Querschnitt und die Schirmwirkung der äusseren auf die inneren Theile.

Dass die Magnetisirung über die Stirnfläche eines im homogenen Felde befindlichen Eisencylinders höchst ungleichmässig vertheilt ist, derart dass die peripherischen Theile erheblich stärker als die centralen magnetisirt sind, zeigt zunächst die Anordnung von Eisenfeile, die man auf die Stirnfläche bringt.

Ein Vollcylinder von 110 mm Länge und 33 mm Durchmesser wurde in verticaler Stellung in die früher benutzte Magnetisirungsspule mit Beihülfe einer passenden Unterlage in die conaxiale Mittelstellung gebracht. Erregt man den Eisenkern unter geringer Sättigung magnetisch und setzt eine Pappschachtel mit Eisenfeilen darauf, so ordnet sich der weitaus grösste Theil der letzteren zu einem scharf ausgeprägten *Ringe* am *Rande* des Eisencylinders an. Der Versuch, der übrigens nicht neu sein dürfte, gelingt sehr leicht, wenn man die Schachtel einige Male wenig aufhebt und auf die Endfläche

1) O. Grotrian, Wied. Ann. **50.** p. 705. 1893.

niederfallen lässt. Die äusseren Eisenfeilfäden sind stark gegen die Cylinderaxe geneigt in dem Sinne, dass ihre geradlinigen Verlängerungen in das Eisen die Cylinderaxe schneiden. Den Neigungswinkel gegen die Axe, der mit dem Abstande vom Rande abnimmt, schätze ich am äussersten Rande auf 45°.

Dass die Kraftlinien keineswegs lediglich durch die Stirnfläche eintreten, ergiebt sich gleichfalls aus der Anordnung der Eisenfeile, welche man mit dem äusseren Umfange eines Hohl- oder Vollcylinders in Berührung bringt. Dieselbe haftet in Büscheln bis in die Nähe der Mitte.

Um die Vertheilung der magnetischen Kraft an der Stirnfläche zahlenmässig festzustellen, habe ich an dem bei meinen früheren Versuchen benutzten Vollcylinder Nr. 9 Abreissversuche angestellt, wie solche bereits vor einer langen Reihe von Jahren von vom Kolke[1]) ausgeführt wurden.

Bei meinen Versuchen befand sich der Eisencylinder in der oben näher bezeichneten verticalen Stellung in der Magnetisirungsspule. Auf die obere Stirnfläche ist ein Blatt Millimeter-Papier glatt aufgeklebt. Die obere Fläche desselben enthält ein System von concentrischen Kreisen, deren Durchmesser in Intervallen von 1 mm zunehmen. Es war leicht, das Blatt ohne wesentlichen Excentricitätsfehler auf der Stirnfläche zu befestigen.

Neben der Spule stand eine mittelfeine Wage, die auf einige Milligramm empfindlich ist. Die eine Schaale wurde entfernt und an deren Stelle eine einfache Suspensionsvorrichtung gehängt, die unten in einen kleinen zugespitzten Stahlmagnet von 2,3 mm Durchmesser und 15 mm Länge ausläuft. Mittelst einer an der Suspension angebrachten Messingschraube lässt sich die Stahlspitze, wenn es nöthig ist, der Papierfläche bis zur Berührung nähern.

Es wurde nun bei bestimmtem Strome die Abreisskraft in verschiedenen Abständen von der Mitte gemessen. Um die Einstellung auf einen bestimmten Kreis bequem ausführen zu können, hatte man die Wage auf einen Schlittenklotz gestellt, durch dessen Verschiebung die Stahlspitze an die richtige

1) vom Kolke, Pogg. Ann. 81. p. 321. 1850.

Stelle gebracht wurde. Der Schlittenklotz ist durch eine Mikrometerschraube verstellbar.

Die Resultate der Abreissversuche sind weiter unten in Tabelle I zusammengestellt. Die Stromrichtung war stets die nämliche. Die Messung der Stromstärke geschah mittelst eines Torsionsgalvanometers, welches von einem Normalwiderstande aus Manganin abgezweigt war. Zum Aequilibriren des blossen Gewichtes der Suspension mit Magnetstift waren 2,26 g nöthig, während 2,42 g erforderlich waren, um das Gewicht und die Wirkung der vom Strome durchflossenen Spule ohne Eisenkern zu compensiren. Das Spulenfeld allein wirkt daher mit einer Kraft von $2{,}42 - 2{,}26 = 0{,}16$ g auf den Stift. Setzt man letzteren auf die getheilte Papierfläche auf, ohne dass der Cylinder magnetisirt ist, so findet man, dass zum Abreissen 2,33 g erforderlich sind. Demnach beträgt die Anziehungskraft lediglich infolge des Magnetismus des Stahlstiftes $2{,}33 - 2{,}26 = 0{,}07$ g.

Von dem zum Abreissen bei Strom nöthigen Gewichte habe ich die Summe $2{,}26 + 0{,}16 + 0{,}07 = 2{,}49$ g abgezogen. Etwaige Zweifel, wie und ob die Zahlen 0,16 und 0,07 in Rechnung zu ziehen sind, werden dadurch gegenstandslos, dass letztere, verglichen mit der wirklichen Abreisskraft, sehr klein sind.

Das Loslassen der Arretirung der Wage muss aus leicht ersichtlichen Gründen unter thunlichster Vermeidung jeglichen Stosses erfolgen. Aus diesem Grunde war zwischen Wagebalken und Arretirung ein Ende Kautschukschlauch gelegt, durch welches bewirkt wurde, dass die aufgesetzten Gewichte ganz allmählich zu ihrer vollen Wirkuug auf das Stäbchen kamen.

Die Stromstärke schwankte, da die Versuchsreihe der Tabelle I an zwei verschiedenen Tagen ermittelt wurde, thatsächlich um 0,06 Amp. Durch einfache Interpolation sind an den gefundenen Abreissgewichten geringfügige Correctionen angebracht, durch welche sie auf die mittlere Stromstärke 5,19 Amp. reducirt werden.

Die Zahlen für die Abreissgewichte sind in Tabelle I durch k, die Abstände von der Mitte durch ϱ bezeichnet.

Tabelle I.

ϱ	k	ϱ	k
0 mm	14,8 g	9 mm	19,0 g
1	15,4	10	20,8
2	17,1	11	20,4
3	16,9	12	21,3
4	17,2	13	21,4
5	17,2	14	21,6
6	17,7	15	23,1
7	17,6	16	21,3
8	19,0		

Der der Mitte ($\varrho = 0$) entsprechende Werth $k = 14{,}8$ g ist nicht ohne weiteres mit den übrigen Werthen zu vergleichen, da sich in der Mitte der Stirnfläche des untersuchten Cylinders eine beim Abdrehen entstandene kleine Vertiefung befindet. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die Abreisskraft in der Mitte ca. 15, am Rande 23 g beträgt. Dieselbe nimmt also um 56 Proc. nach dem Rande hin zu. Da die mitgetheilten Zahlen nur die der Cylinderaxe parallele Componente der Kraft darstellen, mit welcher der Electromagnet auf den Stahlstift wirkt, so ist die Zunahme dieser Kraft nach dem Rande hin nicht unerheblich grösser. Nimmt man in allerdings roher Schätzung in der Nähe des Randes eine Neigung der Eisenfeilfäden gegen die Cylinderaxe von 30° an (s. o.), so betrüge hier die Gasammtkraft nicht 23, sondern 26,6 g, und die Kraftzunahme von der Mitte zum Rande überstiege den Betrag von 70 Proc.

Da der Radius des untersuchten Cylinders 16,5 mm beträgt, so erstrecken sich die Messungen bis zu einem Abstande 0,5 mm vom Rande. In der Nähe von $\varrho = 15$ mm zeigt die Abreisskraft ein Maximum. Dasselbe bezieht sich selbstverständlich nur auf die der Axe parallel Componente der Abreisskraft. Ein Maximum der Gesammtkraft braucht deshalb auf der Stirnfläche nicht vorhanden zu sein, jedoch ist seine Existenz keineswegs ausgeschlossen.

Die Werthe der Abreisskraft mögen freilich nicht ohne weiteres ein Maass für die Magnetisirung (magnetisches Moment bezogen auf die Volumeinheit) an den verschiedenen Stellen der Stirnfläche geben. Aber es dürfte doch wohl keinem Zweifel unterliegen, dass mit einer erheblichen Zunahme der

Abreisskraft auch eine erhebliche Zunahme der Magnetisirung verbunden ist. Hieraus schliesse ich, dass die Magnetisirung in der Nähe des Randes auf der Stirnfläche eines Eisencylinders bedeutend grösser ist als in der Mitte. Versuche, welche auf anderem Wege zu dem gleichen Resultate führen, werden weiter unten beschrieben werden.

Wenn hiernach die Kraftlinien am Rande der Stirnfläche in weit grösserer Dichte in den Cylinder eintreten als in der Nähe der Axe, so erscheint es naturgemäss, die weitere Frage aufzuwerfen: Wie verlaufen die Magnetisirungslinien im Innern

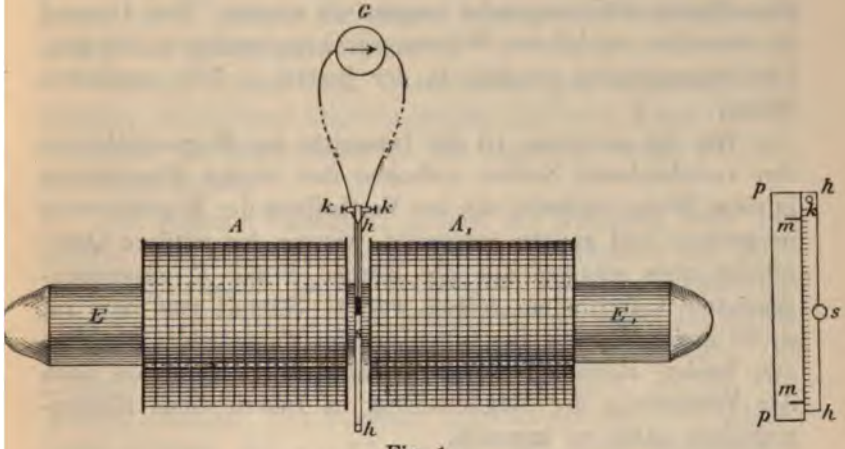


Fig. 1.

des Eisencylinders, und wie ist die Magnetisirung über irgend einen Cylinderquerschnitt vertheilt?

Um der Beantwortung des zweiten Theiles der Frage in Bezug auf den mittleren Querschnitt näher zu kommen, habe ich einige Versuche angestellt, die im Folgenden beschrieben werden sollen. Dieselben sind, da man bei der Aufstellung von Spiegelgalvanometern im electrotechnischen Institute auf Schwierigkeiten stösst, in den Räumen des physikalischen Instituts, die von Hrn. Geh. Reg.-Rath Dr. Wüllner bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurden, mit Instrumenten beider Institute ausgeführt. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen.

In die beiden gleichen conaxial aufgestellten Magnetisirungs-

spulen A und A_1 mit je 500 Windungen, von denen die eine die bei meinen früheren Versuchen[1]) benutzte ist, wurden die beiden gerade vorhandenen Eisencylinder E und E_1 von 80 mm Durchmesser und 348 mm Länge eingeschoben. Dieselben füllen die innere Höhlung der Spulen vollständig aus. Die nach aussen gekehrten Enden der Eisencylinder sind in der Weise, wie es die Figur zeigt, abgerundet. Die einander zugekehrten Enden, die nur wenig aus der Spulen hervorragen, stehen einander im Abstande von 5 mm parallel gegenüber. Durch beide Spulen wurde ein Strom geleitet, der dieselben im gleichen Sinne durchfloss, so dass die einander zugekehrten Eisenflächen entgegengesetzt magnetisch wurden. Der Abstand der einander zugekehrten Windungsgrenzen beträgt ca. 25 mm. Die Strommessung geschah in der bereits p. 739 erwähnten Weise.

Wie ich annehme, ist die Intensität des Magnetfeldes an den verschiedenen Stellen zwischen den beiden Eisenflächen in einer Weise vertheilt, die der Vertheilung der Magnetisirung im grossen und ganzen entspricht, wie sie der mittlere Querschnitt eines einzigen aus den Kernen E und E_1 zusammengesetzten Vollcylinders zeigen würde. Stimmt man dem zu, so ist durch Messung der Intensität des Magnetfeldes zwischen den beiden Eisenflächen der Beantwortung der Frage nach der Vertheilung der Magnetisirung im Innern eines Electromagneten näher zu kommen.

Die Intensität des Feldes habe ich durch die Inductionswirkung gemessen, welche beim Unterbrechen des magnetisirenden Stromes auf eine kleine zwischen den Eisenflächen befindliche Spule s ausgeübt wird, wenn deren Axe der Cylinderaxe parallel ist.

Die Inductionsspule ist aus Draht von 0,1 mm Dicke hergestellt. Sie besitzt etwa 600 Windungen. Ihr äusserer Durchmesser beträgt 10,5 mm, die axiale Dicke 4,5 mm. Um die Eisenflächen einander möglichst nahe bringen zu können, ist die Spule ohne Endplatten hergestellt. Die Windungen werden einfach durch Kitt aus Wachs und Colophonium zusammengehalten.

---

1) Grotrian, Wied. Ann. 50. p. 709. 1893.

Die Spule ist in eine halbkreisförmige Höhlung eines Holzstreifens $h\,h$ eingekittet, der als Inductionsschieber bezeichnet werden möge. Letzterem ist durch aufgeklebtes Millimeterpapier eine Theilung gegeben. Der Schieber gleitet auf einem zweiten in ein Holzstativ eingeklemmten Holzstreifen $p\,p$, der mit zwei Marken m versehen ist. Bei vorgängiger richtiger Einstellung des Holzstreifens gibt der mit einer der Marken zusammenfallende Theilstrich des Inductionsschiebers den Abstand der Spulenmitte von der Mitte der Eisenkerne an.

Die Enden der Spule sind um einander gewickelt an die Klemmschrauben k des Schiebers angeschlossen. Von letzteren führen zwei Drähte zu einem entfernten Thomson'schen astatischen Spiegelgalvanometer G.

Der an diesem beim Unterbrechen des magnetisirenden Stromes beobachtete Scalenausschlag gibt eine Maass für die Intensität des Magnetfeldes an den einzelnen Stellen zwischen den Eisenflächen.

Die folgende Tabelle II enthält die Resultate einer derartigen Messung. Es bezeichnet ϱ den Abstand der Mitte der Inductionsspule von der Magnetaxe, n den Scalenausschlag. Bei jeder Einstellung des Inductionsschiebers wurde der Scalenausschlag mindestens drei, meistens viermal beobachtet. Die Zahlen unter n sind die Mittel aus Messungen, die für zwei Radien desselben Durchmessers erhalten wurden. Die Zahlenreihe schliesst mit $p = 34$ mm ab. Bei etwas grösserem ϱ würden die Windungen der Inductionsspule über den Rand des Eisencylinders hinausragen. Die Stärke des magnetisirenden Stromes betrug 1,25 Amp.

Tabelle II.

ϱ	n
0 mm	186,5
10	195,8
20	199,7
30	202,7
34	203,3

Wie man sieht, nehmen die Zahlen unter n von der Mitte nach dem Rande von 186,5 bis 203,3 zu, so dass die

Feldintensität in der Nähe des Randes um 9 Proc. grösser ist als in der Mitte.

Wahrscheinlich ist die Zunahme noch bedeutend grösser. Denn von $\varrho = 0$ bis $\varrho = 10$ wächst n von 186,5 auf 195,8, also um den im Vergleich mit der ganzen Zunahme namhaften Betrag von 5 Proc. Die Feldintensität in der Axe, wie sie der Messung mit einer Spule von unendlich kleinem Durchmesser entsprechen würde, dürfte daher noch bedeutend kleiner gegenüber der Randintensität sein, als es die Zahlen der Tabelle II zeigen.

Es muss ferner berücksichtigt werden, dass das durch die Spulen erzeugte Magnetfeld kein vollkommen homogenes ist, namentlich wenn, wie das hier der Fall ist, Theile desselben in Frage kommen, welche der innersten Windungslage bereits nahe liegen. Um darüber ein Urtheil zu gewinnen, entfernte man die Eisencylinder aus den Spulen, worauf die Induction durch das Spulenfeld allein gemessen wurde. In der folgenden Tabelle III sind die Resultate dieser Messungen zusammengestellt. Die Werthe n_1 entsprechen einem Strome von 2,07 Amp. und sind lediglich als Controlwerthe angeführt. Wegen ihrer Kleinheit wurde der Strom auf 6,26 Amp. verstärkt. Diesem entsprechen die Zahlen unter n_2.

Tabelle III.

ϱ	n_1	n_2
0 mm	14,7	44,8
10	14,5	44,4
20	14,3	43,3
30	13,8	41,2
34	13,2	40,4

Die Werthe für n_2 zeigen, dass von $\varrho = 0$ bis $\varrho = 34$ eine *Abnahme* der Intensität des Spulenfeldes um 9,8 Proc. stattfindet. Die bekannten Formeln für lange Spulen ergaben eine Abnahme des Feldes im gleichen Sinne.

Wenn nun die gemessene Feldstärke zwischen den Eisenflächen von der Mitte zum Rande um 9 Proc. zu, diejenige zwischen den Spulen allein um 9,8 Proc. abnimmt, so wäre bei Beobachtungen mit vollkommen homogenem Spulenfelde

zwischen den Eisenflächen eine Zunahme der Intensität um beinahe 20 Proc. zu erwarten.

Wie mir scheint, berechtigen die in den Tabellen II und III mitgetheilten Messungsresultate zu dem Schlusse, dass auch im mittleren Querschnitt eines cylindrischen Electromagneten die Magnetisirung in nicht unerheblichem Maasse von der Axe nach der Oberfläche hin wächst.

Die folgenden Versuchsergebnisse mögen als Ergänzung bez. Bestätigung der Abreissversuche angesehen werden. Dieselben sind in der vorhin beschriebenen Weise mittelst des Inductionsschiebers erhalten. Sie unterscheiden sich von jenen dadurch, dass sie sich auf die ebene Fläche nur eines Eisencylinders ($d = 80$ mm) beziehen, während der andere entfernt war. Der magnetisirende Strom durchfloss nur die den ersteren umgebende Spule. Bei 1,25 Amp. wurden die Resultate der Tabelle IV erhalten.

Tabelle IV.

ϱ	n
0 mm	20,7
10	21,5
20	23,5
30	27,9
34	31,6

Auch hier findet eine erhebliche Zunahme der n von der Mitte nach dem Umfange statt und zwar im Betrage von 52,7 Proc. Letzterer stimmt nahe überein mit der Zunahme, welche mittelst der Abreissmethode für den kleineren Cylinder gefunden wurde.

Zum Schluss möchte ich noch die Resultate einiger Beobachtungen mittheilen, die sich auf die magnetische Schirmwirkung beziehen.

Das früher benutzte Eisenrohr Nr. 18 (Wanddicke = 2,10 mm, Länge = 109,75 mm) wurde in die Mitte einer der beiden Spulen gebracht, welche bei den Inductionsversuchen verwendet waren. Bei einem Strome von ca. 2 Amp. ist Folgendes zu beobachten. Führt man Eisenpulver in den innern Hohlraum ein, so haftet dieses in keinerlei nennenswerther Menge an den Innenwänden des Rohres fest. Das beobachtete Anhängen minimaler Mengen

dürfte wesentlich auf Nebenumstände (Adhäsion, remanenter Magnetismus der Pulvertheilchen etc.) zurückzuführen sein. Bei horizontaler Lage von Spule und Eisenrohr konnte ich an Eisenpulver, welches in den Hohlraum eingeführt war, bei Stromschluss keine Tendenz erkennen, sich regelmässig anzuordnen. Führt man ferner bei verticaler Stellung des Eisenrohres in den Hohlraum eine an drei Fäden aufgehängte Kreisscheibe aus glatter Pappe ein, welche mit Eisenpulver bestreut ist, so erkennt man Folgendes. Befindet sich die Pappscheibe in einer Tiefe von 15 mm oder mehr unter dem oberen Ende des Rohres, so ist keine Einwirkung des Stromschlusses auf das Eisenpulver zu erkennen. Bei einer Tiefe von 10 mm dagegen ist ein Einfluss auf die centralen Eisentheilchen zu bemerken, während die in der Nähe des Randes befindlichen Theile keinerlei bestimmte Anordnung zeigen. Der Einfluss verstärkt sich bei geringerer Tiefe. Beträgt dieselbe nur noch 6 mm, so fliegen die Eisentheilchen an den Rand des Hohlcylinders.

Bei Verstärkung des Stromes auf ca. 5,5 Amp. sind die bei Einführung der Pappscheibe beobachteten Erscheinungen im wesentlichen dieselben. Nur reicht hier der merkbare Einfluss des Stromschlusses bis zu der grösseren Tiefe von 19 mm.

Die Erscheinungen zeigen aufs deutlichste das Vorhandensein einer Schirmwirkung. Denkt man sich nun unter Einwirkung einer schwachen magnetisirenden Kraft bei unverändertem äusseren Durchmesser die Wanddicke des Rohres nach innen mehr und mehr wachsend, bis aus dem Hohlcylinder ein Vollcylinder geworden ist, so liegt es wohl nahe, zu schliessen, dass das Hinzutreten von Eisenmassen in den inneren Hohlraum, die im ursprünglichen Hohlcylinder vorhandene Vertheilung der Magnetisirung nicht wesentlich ändern kann. Einen ändernden Einfluss werden allerdings die Eisentheile ausüben, welche man sich in der Nähe der Rohrenden anwachsen denkt. Aber dieser Einfluss dürfte nur geringfügig sein, da die vollständige Schirmwirkung, soweit sie aus dem Verhalten des Eisenpulvers geschlossen werden kann, bereits bei geringer Tiefe eintritt.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt ein sehr kurzer

Hohlcylinder, bez. flacher Eisenring. In meinen Ausführungen [1]) hätte ich Cylinder von einer im Vergleich mit dem Durchmesser geringen Länge ausdrücklich ausnehmen müssen, ein Umstand, auf den bereits von Hrn. du Bois kritisch hingewiesen ist. [2])

Bei einem schmiedeeisernen Ringe von 53,5 mm äusserem, 37,5 mm innerem Durchmesser, also einer radialen Breite von 8 mm, und einer axialen Dicke von 6,5 mm zeigen sich, wenn die Axen von Ring und Magnetisirungsspule zusammenfallen, Erscheinungen, wie sie ähnlich im Innern von langen Hohlcylindern in der Nähe des einen Endes auftreten.

Bringt man, während der Ring *A A* (s. Fig. 2) auf horizontaler Unterlage ruht, bei etwa 2 Amp. in den inneren Ringraum Eisenpulver, so richtet sich dieses in der Mitte *m* auf, während die Eisentheilchen *r* am Rande unbewegt bleiben. Die Grenze zwischen den beeinflussten und in Ruhe gebliebenen Eisentheilchen ist scharf ausgeprägt. Der Durchmesser von *m* fand sich gleich 25 mm, so dass die Breite des Randes 6,2 mm beträgt, eine Zahl, die wohl nur zufällig mit der Dicke des Ringes 6,5 mm merklich übereinstimmt.

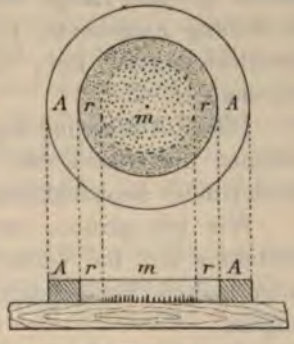


Fig. 2.

Sehr schön wurde die oben beschriebene Erscheinung bei Verstärkung des Stromes. Bei ca. 5,5 Amp. schossen die mittleren Eisentheile baumartig in die Höhe, während die Randtheilchen ruhig liegen blieben.

Offenbar ist bei einem derartigen flachen Ringe oder kurzen Hohlcylinder eine Schirmwirkung nur für Partien am Innenrande, dagegen nicht für die centralen Stellen vorhanden. Die Magnetisirung eines Ringes wird demnach eine wesentlich andere sein als diejenige einer cylindrischen Scheibe von gleichen Aussendimensionen. Bei einer solchen werden bei geringer Sättigung jedenfalls auch die centralen Theile merklich magnetisirt sein.

1) O. Grotrian, Wied. Ann. **50.** p. 737. 1893.
2) du Bois, Wied. Ann. **51.** p. 536. 1894.

Diese Schlussfolgerung ist in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, zu denen kürzlich Hr. Ernst Schulz[1]) gelangt ist. Derselbe hat bei verschiedenen Werthen der magnetisirenden Kraft die Kraftlinienzahl für eine Lahmeyersche Maschine bestimmt, deren Electromagnete durch einen Strom aus besonderer Quelle erregt wurden. Beim allmählichen Wegnehmen der axialen Eisentheile der Schenkel fand sich, dass die Kraftlinienzahl auch für geringe Sättigungsgrade merklich dem Querschnitt proportional ist.

Es ist das ein Versuchsergebniss, welches mit dem anfangs von mir gefundenen nicht übereinstimmt. Hr. E. Schulz schiebt die Abweichung dem Umstande zu, dass bei meinen Versuchen Eisencylinder von einer im Verhältniss zum Durchmesser grossen Länge benutzt wurden, während die von der Wickelung umgebenen Electromagnete der Versuchsmaschine verhältnissmässig kurz im Vergleich mit den Querschnittsdimensionen sind.[2])

Dieser Auffassung des Hrn. E. C. Schulz kann ich nur zustimmen auf Grund der an dem Flachringe und dem langen Hohlcylinder beobachteten Erscheinungen.

Wie ich glaube, muss man bei unbefangener Berücksichtigung der im Vorstehenden und Wied. Ann. 50. p. 705 mitgetheilten Versuchsergebnisse zu folgendem Schlusse gelangen:

Die Theile eines gegen den Durchmesser nicht zu kurzen Eisencylinders, der durch ein homogenes Feld in der Richtung der Axe magnetisch erregt wird, sind bei geringem Sättigungsgrade sehr verschieden stark magnetisirt, derart, dass die Magnetisirung der peripherischen Partien erheblich grösser ist als diejenige der axialen Theile.

Aachen, Mai 1894.

---

1) Ernst Schulz, E. T. Z. **15.** p. 80. 1894.

2) Nach mir gewordener Mittheilung beträgt für den Querschnitt die Höhe 50 mm, die Breite 100 mm. Die Schenkel haben in ihrer Axe gemessen bis zum Ansatz der Rückplatte eine Länge von 44 mm.

10. *Magnetisches Verhalten des Moraviczaer Magnetits und des Stahles bei starken magnetisirenden Kräften und deren magnetische Momente in absoluten Maassen; von Anton Abt.*

(Aus den Abhandlungen des Siebenbürger Museum-Vereins. II. Naturwissenschaftliche Section 1893. 2. Heft. Vom Verf. mitgetheilt.)

Im Jahre 1892[1]) hatte ich meine Versuchsresultate über das magnetische Verhalten zweier Magnetitexemplare von verschiedener Zusammensetzung aus Moravicza im Vergleiche zu glashartem Stahl mitgetheilt. Magnetit und Stahl erhielten die Form eines vierseitigen rechtwinkeligen Prismas von gleichen Dimensionen und wurden in einer 20 cm langen Spirale aus 441 Windungen und 2 mm starkem Kupferdraht mittels electrischen Stromes magnetisirt, dessen Intensität bis etwa 8 Amp. gesteigert wurde.

Bei dieser Stromstärke war der permanente Magnetismus des einen Magnetitexemplars I_1, dessen Eisengehalt 67,5 Proc. betrug und dessen Maasse 9,17, 2,5, 1,67 cm waren, 1,82 mal, der des zweiten Exemplars II_1 (61,4 Proc. Fe und 8,41, 2,41, 1,92 cm) 2,43 mal grösser, als der des Stahls, wobei weder der Magnetit noch der Stahl das Maximum seines Magnetismus erreicht hatte.

Durch Anwendung von starken Strömen einer dynamoelectrischen Maschine, deren Intensitäten mittels eines Hartmann'schen Ampèremeters gemessen wurden, und mittels der erwähnten Magnetisirungsspirale habe ich den Magnetismus dieser prismatisch geformten Körper bis zum Maximalwerthe gesteigert und den permanenten Magnetismus derselben mittels eines empfindlichen Magnetometers mit Spiegelablesung gemessen, wobei die Stromstärke bis zu 40 Amp. gesteigert wurde.

1) A. Abt, Ann. der Phys. u. Chem. **45**. p. 80. 1892.

Bei der am 13. und 14. Juni 1893 mit dem Magnetit und Stahl II_1 ausgeführten Magnetisirungsversuchen erreichte der Stahl bei der Stromstärke von 16 Amp. den Sättigungspunkt, der Magnetit aber nicht, obwohl auch dieser demselben nahe war, da die bei dieser Stromstärke beobachtete Zunahme des Magnetismus eine geringe war.

In diesem Zustande, wo der Magnetit II_1 in der ersten Hauptlage nach Gauss in einer Entfernung von 120,63 cm vom Magnetometer bei einem Scalenabstand vom Spiegel von 210 cm einen Ausschlag von 11,5, und der Stahl II_1 einen von 8,5 Scalentheilen ergab, wurde an demselben Tage das magnetische Moment von beiden nach der Gauss'schen Methode aus Schwingungs- und Ablenkungsversuchen mittels Fernrohrs, Scala und Spiegels bestimmt.

Noch vor diesen Versuchen untersuchte ich den permanenten Magnetismus der beiden Prismen, und fand, dass derselbe seit April 1891 keine namhafte Schwächung erlitt.

Die nunmehr vorgenommenen Bestimmungen der magnetischen Momente ergaben folgende Resultate:

Magnet. Moment des Magnetits $II_1 = 1115{,}256\ C^{5/2} G^{1/2} S^{-1}$,
„ „ „ Stahls $II_1 = 850{,}480\ C^{5/2} G^{1/2} S^{-1}$.

Die zur Bestimmung nöthigen Grössen waren folgende:

	Magnetit	Stahl
Gewicht	183,82 G.	316,75 G.
Länge	8,41 C.	8,50 C.
Breite	2,41 C.	2,45 C.
Trägheitsmoment	1172,40677 C^2 G.	2065,53969 C^2 G.
Schwingungsdauer	7,394 S.	11,2925 S.
Red. Schwingungsd.	7,3939 S.	11,2921 S.
Torsionsverhältniss	0,00513	0,00917
MH	210,59 $C^2 G S^{-2}$.	158,426 $C^2 G S^{-2}$.
$M : H$	5906,75 C^2.	4565,6 C^2,

wo M das magnetische Moment, H die horizontale Componente des Erdmagnetismus bedeutet.

Bei den Ablenkungsversuchen zur Bestimmung von $M : H$, welche mit einem Magnetometer aus Edelmann's Werkstätte ausgeführt wurden, wurde der ablenkende Magnet in der Ost-West-Richtung aufgestellt, wobei $r = 71{,}025$ cm und $r_1 = 51{,}025$ cm war. Die beobachteten Ablenkungen in Scalentheilen ausgedrückt waren:

beim Magnetit 53,0, 52,5, 52,5, 53,5, Mittel 52,8, und
144,0, 144,5, 143,5, 143,5, „ 143,8;
beim Stahl 40,2, 40,5, 40,2, 41,5, „ 40,6, und
109,5, 111,5, 108,7, 110,5, „ 110,05;

die Entfernung der Scala vom Spiegel betrug 792,3 Scalentheile.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass in diesem Zustande das magnetische Moment des Magnetits 1,31 mal grösser war, als das des Stahls. Dasselbe Verhältniss erhält man unmittelbar aus den Ablenkungen; denn es ist $52,8 : 40,6 = 1,30$ und $143,8 : 110,05 = 1,30$. Noch günstiger gestaltet sich das Verhältniss für den Magnetit, wenn man mit Berücksichtigung der Gewichte die specifischen Magnetismen bestimmt. Dieser ist in diesem Zustande für Magnetit 6,067, für Stahl 2,685, und das Verhältniss beider 2,26. Dies ist der Vortheil dieses Magnetits im Vergleich zu Stahl, betreffend den permanenten Magnetismus. Die Nachtheile desselben sind grössere Zerbrechlichkeit und der Umstand, dass Lamellen oder Nadeln unter 1 mm Dicke schwer herzustellen sind, obwohl er vollkommen frei von Sprüngen und Rissen ist und sich gut schleifen lässt.

Wie schon erwähnt wurde, erreichte der Stahl bei diesen magnetisirenden Kräften das Maximum seines Magnetismus, der Magnetit aber nicht. Um auch bei diesem den Sättigungspunkt zu erreichen, habe ich am 22. und 23. Juni beide Körper bei Anwendung derselben Spirale mit oftmaliger Unterbrechung der angewandten starken Ströme wiederholt magnetisirt, bis das Maximum erreicht war. Das Resultat, welches mit demselben Magnetometer aus derselben Entfernung von 120,36 cm erhalten wurde, war folgendes:

	vor dem Magnetisiren		nach dem Magnetisiren		J
am 22. Juni:	Stahl	8,5 Scalenth.	8,5 Scalenth.		25 Amp.
	Magnetit	11,5 „	13,5	„	25 „
am 23. Juni:	Stahl	8,5 „	8,5	„	25 „
	Magnetit	13,5 „	13,5	„	26,3 „

wo J die Stromstärke bedeutet in Ampères ausgedrückt.

Dass bei diesen Versuchen auch der Magnetit seinen Sättigungspunkt erreichte, bewies ein fernerer Versuch mit einer Magnetisirungsspirale mit 454 Windungen und 3,5 mm

Drahtdurchmesser, in welcher die Stromintensität bis auf 40 Amp. gesteigert werden konnte, wobei jedoch keine weitere Zunahme des Magnetismus beobachtet wurde.

Bei diesem Maximum des permanenten Magnetismus des Magnetits II_1 ergab sich die Schwingungsdauer desselben aus zwei Beobachtungsreihen 6,944 und 6,947, im Mittel 6,9455 Sec.; die durch denselben bei ostwestlicher Lage aus den Entfernungen $r = 71{,}025$ cm und $r_1 = 51{,}025$ cm bewirkten Ablenkungen 60,67 und 165,7 Scalentheile, das berechnete magnetische Moment $M = 1165{,}15\ C^{1/2} G^{1/2} S^{-1}$, und sein specifischer Magnetismus 6,327. Es sind also diese Maximalwerthe des Magnetits 1,37 mal resp. 2,356 mal grösser als jene des Stahles.

Ausser dem Magnetit und Stahl II_2 habe ich noch das Magnetitprisma II_2 von derselben Zusammensetzung wie II_1, ferner das Magnetitprisma I_1 und ein dreiseitiges Magnetitprisma $\triangle M$, dessen Eisengehalt[1]) und Structur von I_1 kaum etwas verschieden ist, sowie die entsprechenden Prismen aus glashartem Stahl bis zum Sättigungspunkte magnetisirt und deren permanenten Magnetismus in der erwähnten Weise bestimmt. Die erhaltenen Resultate habe ich in den drei folgenden Tabellen I, II, III zusammengestellt, in welchen J die Stromintensität in Ampères, T die Dauer des Stromschlusses in Secunden, M Magnetit, A Stahl bedeutet. Die Zahlen der Rubriken M und A drücken die magnetischen Momente in Scalentheilen aus.

I.

Magnetisches Moment des Magnetits und Stahles II_2

J	T	M	A
0	0	6,00	1,80
11	60	9,75	3,70
16	60	10,90	5,25
26	60	12,50	6,60
37	30	12,50	7,90

II.

Magnetisches Moment des Magnetits und Stahles I_1

J	T	M	A
0	0	2,6	1,9
10,5	60	6,7	4,5
15	60	8,5	5,7
26	60	10,0	7,8
36	30	10,5	9,5
42	10	10,5	9,6

1) Béla Ruzicska findet den Mittelwerth des Eisengehaltes dieses Magnetits aus zwei durchgeführten Analysen zu 67,85 Proc. Das specifische Gewicht beträgt 4,921.

III.

Magnetische Momente der dreiseitigen Prismen $\triangle M$ und $\triangle A$.

			$\triangle M$					$\triangle A$	
	Kantenlänge		14,08 cm			14,05 cm			
	Seitenlänge		2,49 „			2,487 „			
	Spec. Gewicht		4,921 g			7,800 g.			
	J	T	$\triangle M$	$\triangle A$		J	T	$\triangle M$	$\triangle A$
31. Juli	0	0	0	0		8,5	30	35,0	54,5
	3,4	60	22,8	24,5		10,0	90	35,9	60,0
	3,4	120	24,0	24,8		15,5	90	39,0	68,5
1. Aug.	0	0	22,5	23,0		20,5	60	40,0	70,0
	5,3	60	29,6	34,0		26,0	30	40,0	70,5
	5,3	120	30,0	34,0	26. Aug.	0	0	38,5	69,5
9. Aug.	0	0	30,5	32,0		38,0	1	40,9	—
	9,1	90	33,6	46,5		38,0	15	40,9	—
	9,1	120	34,0	48,0		45,0	1	40,9	74,5
22. Aug.	0	0	32,5	43,5		45,0	30	40,9	73,25
	8,0	15	34,5	52,0		47,0	15	40,9	74,5

Es ist zu bemerken, dass die Entfernung der Mittelpunkte der dreiseitigen Prismen von dem Mittelpunkte des abgelenkten Magnets des Magnetometers bei der Beobachtung des permanenten Magnetismus nur 87,08 cm, bei II_2 und I_1 hingegen 120,63 cm betrug. Die Zahlen jener Zeilen der Tabelle III, wo in den Rubriken L und T Nullen vorkommen, bedeuten den seit der letzten Magnetisirung beibehaltenen permanenten Magnetismus. Das Ansteigen des permanenten Magnetismus dieser Prismen mit der Stromstärke, ist durch die Curven in Fig. 1 ersichtlich gemacht, in welcher M die Curve des Magnetits, A die des Stahls bedeutet. Die grösseren Verluste an permanenten Magnetismus dieses Stahlprismas kommen daher, weil der Stahl nicht ganz glashart war.

Die angenäherten Werthe der magnetischen Momente nach absolutem Masse der Magnetit- und Stahlprismen I_1 und II_2, sowie der dreiseitigen Magnetit- und Stahlprismen, habe ich mit Rücksicht auf die geringe Länge des abgelenkten Magnets aus dem bekannten magnetischen Moment (1165,15 $C^{1/2} G^{1/2} S^{-1}$) des Magnetitprismas II_1 aus den Magnetometer-Ablenkungen, welche diese Prismen bei derselben Entfernung von 120,63 cm bewirkten und aus deren Polabständen nach der Näherungsformel

$$M = \frac{1}{2} r^3 H \left(1 - \frac{1}{2} \frac{l^2}{r^2}\right) \operatorname{tg} \varphi ,$$

berechnet. Bezeichnet man den Polabstand des Magnetitprismas II_1 mit l_1, sein magnetisches Moment mit M_1 und die entsprechende Ablenkung mit n_1, so ist weil r und H denselben Werth haben, das gesuchte Moment

$$M = \frac{M_1}{(L^2 - \frac{1}{2} l_1^2)\, n_1} \cdot n\,(L^2 - \tfrac{1}{2} l^2).$$

Bei der Berechnung wurde für den Polabstand l $^5/_6$ der Stablänge genommen, und $\operatorname{tg}\varphi$ in Scalentheilen gemessen.

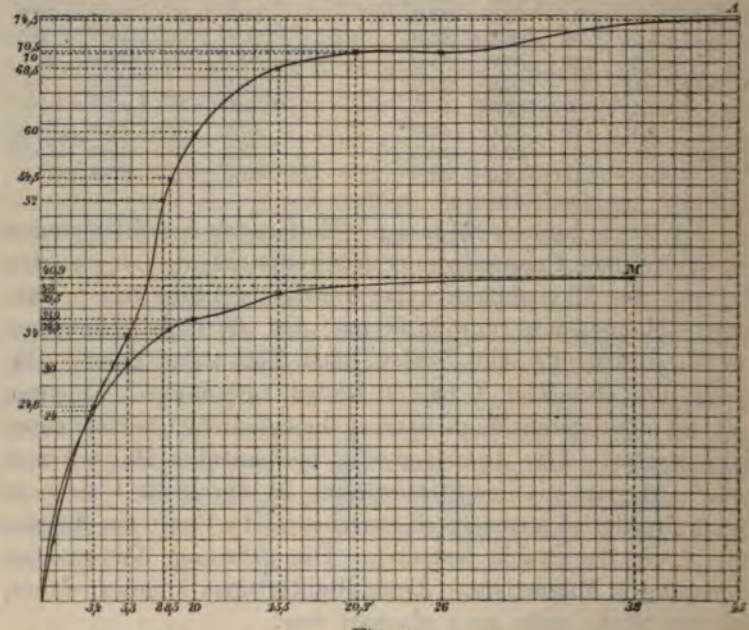


Fig. 1.

Die erhaltenen Resultate, sowie die specifischen Magnetismen, die Gewichte, den Eisengehalt und die Polabstände findet man in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

IV.

Die magn. Momente in absolutem Maasse und die spec. Magnetismen.

Prisma	Gewicht	Eisengehalt	Polabstand	Ablenkung	Mag. Mom.	Sp. Magn.
M_{II_1}	183,820	61.42 %	7,008	13,5	1165,1500	6,327
M_{II_2}	181,190	61,42	7,008	12,5	1079,6280	5,958
A_{II_2}	309,052	—	7,008	7,8	673,1925	2,178
M_{I_1}	142,492	67,527	7,583	10,7	923,2228	6,479
A_{I_1}	241,630	—	7,583	9,7	836,9402	3,464
$\triangle M$	184,452	67,85	11,750	15,0	1139,7452	6,179
$\triangle A$	300,948	—	11,750	27,5	2089,5328	6,943

M bedeutet Magnetit, *A* Stahl; die Gewichte sind in Grammen, die Polabstände in Centimetern, die Ablenkungen in Scalentheilen ausgedrückt.

Aus diesen sowie aus meinen früheren Resultaten folgt:

1. Dass der specifische Magnetismus des Magnetits mit der Länge des Stabes zunimmt, wie dies bei Stahl bekannt ist, dass aber die Zunahme nicht so bedeutend ist, wie bei Stahl. Infolge dessen ist bis zu einer gewissen Länge der specifische Magnetismus des Magnetits, über diese hinaus, hingegen der des Stahls, der überwiegende. So sind z. B. bei den Magnetstäben l_2 und $\triangle$ *M*, deren Eisengehalt nur in den Zehnteln verschieden ist, und deren Längen 9,1 resp. 14,1 cm betragen, die entsprechenden specifischen Magnetismen 6,481 resp. 7,018 cm; hingegen bei den Stahlprismen von denselben Dimensionen 3,464 resp. 7,886 cm. Es ist also der specifische Magnetismus des 9,1 cm langen Magnetitprismas 1,87 mal grösser, als der des Stahls von gleicher Länge, während bei den 14,1 cm langen Prismen der specifische Magnetismus des Stabes 1,123 mal grösser ist, als der des Magnetits.

2. Dass bei kürzeren Stäben der permanente Magnetismus des Magnetits den des Stahls nicht nur bei geringen, sondern auch bei sehr starken magnetisirenden Kräften bis zum Sättigungspunkte überwiegt, so dass beim Sättigungspunkt der permanente Magnetismus des Magnetits I_1 1,87 mal, der des Magnetits II_1 2,26 mal und der von II_2 2,75 mal grösser ist, als bei den Stahlprismen von gleichem Volumen.

3. Dass diese Verhältnisszahl mit der magnetisirenden Kraft sich ändert; sie ist anfangs zunehmend bis zu einem Maximum, dann abnehmend bis zum Sättigungspunkt des Stahls; von hier an wieder zunehmend bis zum Sättigungspunkt des Magnetits, und dann erst constant.

4. Dass der Magnetit bis zu einer gewissen Stablänge den grössten specifischen Magnetismus hat unter den bekannten magnetischen Körpern.

5. Dass der permanente Magnetismus des Magnetits bei Anwendung gleich starker entmagnetisirender Kräfte in stärkerem Maasse abnimmt, als der des Stahls, während das Ansteigen des permanenten Magnetismus bis zum Maximum bei Magnetit in gewissen Fällen langsamer erfolgt als bei Stahl, und dass

infolge dessen der für Eisen und Stahl giltige Satz von der Coercitivkraft auf Magnetit keine Anwendung findet, folgt sowohl aus den Versuchen von Holtz, sowie aus meinen anfangs citirten Versuchen, bei welchen die entmagnetisirende Kraft allmählich um fünf Einheiten gesteigert wurde.

Das Ansteigen des permanenten Magnetismus und das Verschwinden desselben beim Entmagnetisiren bei Anwendung starker magnetisirender Kräfte, habe ich bei den Magnetit- und Stahlprismen II_1 untersucht und die erhaltenen Resultate in der Tabelle V zusammengestellt. J bedeutet die Intensität in Ampères, das Vorzeichen die Richtung des angewandten Stromes, die Zahlen der Rubriken M und A den in Scalentheilen ausgedrückten permanenten Magnetismus des Magnetits und des Stahls.

V.

Umkehrung der Polarität bei den Magnetit- und Stahlprismen II_1.

J	M	A	J	M	A
− 37	− 12,6	− 7,9	+ 37,0	+ 12,7	+ 7,8
+ 2,5	− 6,5	− 4,5	+ 40,0	+ 12,8	+ 7,8
+ 6,5	+ 1,5	0,0	− 40,0	− 12,8	
+ 10,5	+ 6,5	+ 2,9	+ 40,0	+ 12,8	
+ 16,5	+ 9,0	+ 4,9	− 40,0	− 12,8	
+ 26,5	+ 12,0	+ 6,8	+ 40,0	+ 12,8	
			− 40,0	− 12,8	

Auch diese Versuche zeigen, dass auch bei Magnetit geringere Kräfte nöthig sind zur Entmagnetisirung, als zur Magnetisirung, und dass die Polarität desselben schneller wechselt, als die des glasharten Stahls. Während zur Erreichung des Maximums 26—37 Amp. nöthig waren, fand die Umkehrung der Polarität bei zwei nacheinander erfolgten Umkehrungen, wie die magnetischen Curven (Fig. 2, p. 757) zeigen, schon bei einer Stromstärke von 5,7 Amp. statt, die des Stahls bei 6,5 Amp.

Bei starken Strömen ist ein kurzer Stromschluss von etwa 2 Secunden hinreichend zur Erreichung des Maximums, wie die letzten Zeilen der Tabelle V zeigen.

6. Es kann nicht allgemein behauptet werden, wie Holtz[1]) es that, dass Magnetit bei allmählich ansteigenden magneti-

1) Holtz, Ann. der Phys. u. Chem. 5. p. 169. 1878.

sirenden Kräften das Maximum des permanenten Magnetismus früher erreicht, als harter Stahl von gleichem Volumen. Bei meinen mit Magnetitprismen von verschiedener Zusammensetzung und Länge angestellten Versuchen, erreichte der

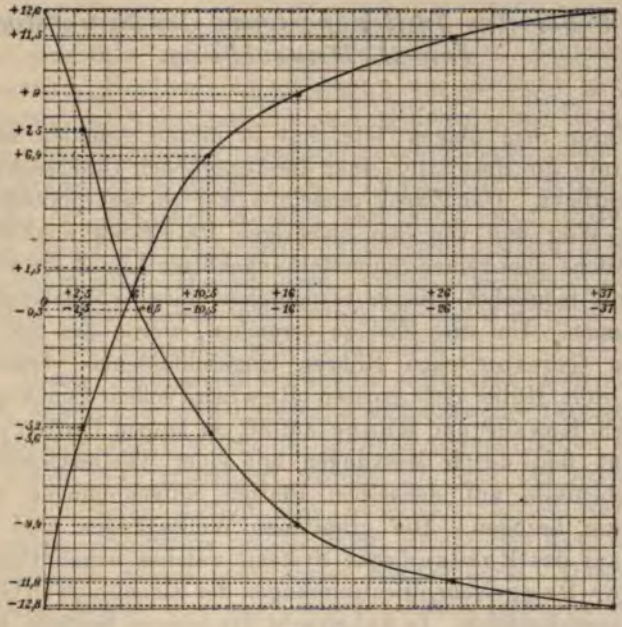


Fig. 2.

Magnetit II_1 später sein Maximum, als der Stahl II_1, die Magnetite II_2 und I_1 fast zu gleicher Zeit, wie die gleich grossen Stahlprismen, nur das dreiseitige Magnetitprisma war früher gesättigt, als der Stahl von denselben Dimensionen.

11. *Ueber das Linienspectrum des Sauerstoffs; von B. Hasselberg.*

Unter dem obigen Titel hat in diesen Annalen neulich Hr. Eisig die Resultate seiner diesbezüglichen Untersuchungen veröffentlicht. Der Zweck derselben war es, auf photographischem Weg und von den bisherigen Resultaten unabhängig, sämmtliche dem reinen Sauerstoff angehörige Linien festzulegen und mit möglichst grosser Genauigkeit ihre Wellenlängen zu bestimmen. Um dies Ziel zu erreichen, wurde das Spectrum des in Geissler'schen Röhren eingeschlossenen verdünnten Gases mit Hülfe des grossen Rowland'schen Concavgitters der Hrn. Kayser und Runge auf 50 cm langen Platten photographirt und durch Messungen mit einer Theilmaschine auf das ebenfalls auf denselben Platten aufgenommene Eisenspectrum bezogen. Die erhaltenen Wellenlängen sind demnach auf das Rowland'sche System, welches bekanntlich den Kayser-Runge'schen Bestimmungen der Eisenlinien zu Grunde liegt, zurückgeführt. In Anbetracht der grossen Schärfe, welche die spectralphotographische Methode überhaupt und besonders mit Hülfe der Rowland'schen Gitter zu erreichen gestattet, hätte man nun wohl erwarten können, die Wellenlängen der Gaslinien mit einer Genauigkeit zu erhalten, welche derjenigen wenigstens nahe käme, die derselbe Apparat bei Untersuchung der Metallspectra thatsächlich gewährt. Dem scheint indessen nicht so zu sein; denn der Verf. gibt selbst an, dass, obwohl die Wellenlängen bis auf Hundertel der Å.-E. gemessen wurden, zwischen den Resultaten der einzelnen Platten Abweichungen von nicht weniger als 0,3 Å.-E. vorkommen. Der Grund hierzu kann, wie der Verf. hervorhebt, nur in Verrückungen oder Temperaturänderungen des Apparates während der langen Exposition von 2 bis 4 Stunden gesucht werden, und wenn daher schliesslich die definitiven Mittel auf die Zehntel der Å.-E. begrenzt und ihre mögliche Unsicherheit auf

0,1—0,2 Å.-E. veranschlagt sind, so kann man in dieser Beziehung dem Verf. nur beistimmen.

Unter solchen Verhältnissen lässt sich aber die Frage wohl aufwerfen, ob durch diese Untersuchung irgend welche nennenswerthe Erweiterung unserer bisherigen Kenntnisse dieses Spectrums wirklich erreicht worden ist. Ich glaube nicht. Zwar wird man den Bestimmungen des Verf., denjenigen von Schuster, Deslandres, Hartley und Adeney gegenüber, in Bezug auf Vollständigkeit und vielleicht auch Genauigkeit, wohl einen gewissen Vorzug einräumen müssen, kaum aber in Verhältniss zu denjenigen von Trowbridge und Hutchins, welche mit ähnlichen Mitteln, aber nach einer besseren und gegen derartige systematische Fehler mehr gesicherten Methode, ausgeführt sind. Die letzteren dürften, obgleich in einzelnen Punkten nicht einwurfsfrei, jedoch als in der Hauptsache recht befriedigend angesehen werden könnnen.

Ausser der bereits erwähnten liegt aber noch eine dem Verf. unbekannt gebliebene Untersuchungsreihe über denselben Gegenstand vor[1]), welche im hiesigen physikalischen Institute im Jahre 1891 ausgeführt worden ist, und bei welcher mit weit einfacheren Mitteln eine Genauigkeit erzielt wurde, die derjenigen wenigstens gleichkommt, welche den Resultaten der vorliegenden Arbeit beigemessen werden kann. Diese Untersuchung, welche in erster Linie den Zweck hatte, im Spectrum der Luft die Linien des Stickstoffs von denjenigen des Sauerstoffs möglichst scharf zu trennen, wurde mit Hülfe eines Spectrographen ausgeführt, der aus nur zwei grossen Steinheil'schen Flintglasprismen und ein paar Fernröhren aufgebaut war, von denen das als Camerarohr benutzte, eine Brennweite von etwa 4 Fuss hatte. Mit Hülfe dieser Apparate wurde das Spectrum zusammen mit demjenigen der Sonne auf Platten von der Grösse 7,5 × 3,5 cm photographirt. Durch Vergleichung mit Rowland's Atlas wurden die Wellenlängen ohne mikrometrische Messung ermittelt. Stellt man nun die von Neovius gewonnenen Resultate mit denjenigen des Verf. zusammen, so gelangt man zu der folgenden Uebersicht:

---

1) Neovius, Bihang til K. Svenska Vet. Akad. Handlingar. Bd. **17.** Afd. I. Nr. 8. — Beibl. d. Ann. d. Physik **17.** p. 563. 1893.

Eisig		Neovius		Eisig		Neovius		Eisig		Neovius	
λ	J	λ	J	λ	J	λ	J	λ	J	λ	J
3712,8	4	3712,9	3	4111,2	6	4111,0	3	4369,7	6	4369,7	4,5
27,5	3	27,4	2	12,4	5	12,2	3	96,4	5	96,3	4,3
49,6	2	49,8	1	14,2	6	14,0	4	4415,3	1	15,0	1
54,7	6	54,7	4	19,5	2	19,3	2	17,4	2	17,2	1
57,3	6	57,1	5	20,5	4	20,4	3	43,6	6	43,0	4,3
60,0	6	59,9	4	21,7	6	21,6	3	48,7	6	48,2	4,3
3851,2	6	51,3	3	33,2	5	33,0	2	52,8	5	52,4	4,3
57,4	6	57,5	4	42,4	6	42,3	3,4	65,8	6	65,3	3,4
64,8	5	64,9	3,2	44,0	6	43,6	3,4	66,7	6	—	—
82,5	3	82,7	2,3	46,3	5	46,1	3	68,4	6	67,8	4
3907,6	6	07,7	4,3	53,7	3	53,6	1	69,9	6	69,4	4,3
12,3	3	12,3	2,1	56,8	6	56,7	3	4591,4	3	91,0	2
19,6	4	19,5	3,2	69,5	6	69,5	3,2	96,5	4	96,3	3,4
45,3	4	45,3	3,2	85,8	4	85,5	1	4639,2	4	38,9	3,4
54,5	3	54,7	1,2	90,0	4	90,0	1	42,1	2	41,9	3,2
73,4	1	73,5	1	4317,4	3	17,1	2,1	49,5	1	49,2	2,3
83,0	4	83,0	3,2	19,9	3	19,6	2,1	51,2	4	51,0	4,3
4070,1	1	70,1	2	26,2	6	25,8	3,4	62,0	4	61,6	3,2
72,5	1	72,4	2	27,8	6	27,5	4,3	74,2	6	73,5	5
76,2	1	76,2	1	29,0	6	28,4	4	76,6	5	76,6	3
79,1	5	79,0	3,4	32,2	6	32,0	5	96,8	6	96,0	4,5
85,5	4	85,2	3	37,3	4	37,0	4,3	99,6	4	99,4	3
93,2	5	93,0	3	45,9	2	45,4	3,2	4701,5	6	—	—
96,9	6	96,9	4	47,8	3	47,5	4,5	03,4	6	—	—
97,8	4	—	—	49,8	1	49,3	2	05,7	4	05,6	3
4103,4	6	03,1	4,3	51,7	2	51,4	3	10,4	5	10,1	3
05,3	4	05,1	1,2	67,3	3	67,0	2,3				

Die hier aufgeführten Wellenlängen sind Mittel zweier Bestimmungsreihen, welche unter Anwendung von resp. Kupfer- und Aluminiumelectroden ausgeführt wurden. Im allgemeinen kann der wahrscheinliche Fehler bei Neovius auf etwa ± 0,1 Å.-E. veranschlagt und die erzielte Genauigkeit in beiden Fällen demnach als gleich angesehen werden.

Vergleicht man nun die beiden Reihen mit einander, so findet man, dass die Werthe von Eisig fast durchgängig etwas grösser, als diejenigen von Neovius, im Mittel um etwa ± 0,2 Å.-E.; ausgefallen sind, wobei indessen die Differenzen mit der Wellenlänge zunehmen. Sieht man von diesen, unter den vorliegenden Umständen als verhältnissmässig geringfügig zu erachtenden systematischen Unterschieden ab, so kann die Uebereinstimmung wohl als befriedigend, und beide Reihen als gleichwerthig angesehen werden. Die Neovius'sche Reihe ist jedoch in Wirklichkeit etwas vollständiger, falls mehrere

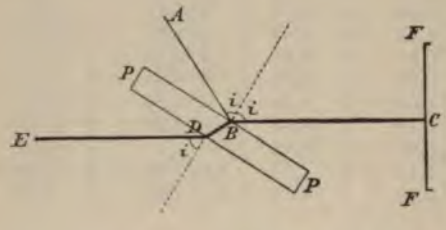
schwache Linien, welche dieselbe ausser den obigen enthält, dem Sauerstoff unzweifelhaft gehören.

Nach dem Obigen scheint es mir daher, dass durch die Arbeit des Verf. zu dem bereits Bekannten nichts wesentliches hinzugefügt worden ist, es sei denn die Erfahrung, dass für die Untersuchung lichtarmer Spectra, wie diejenigen der Gase, die grossen Gitterapparate einfacheren Mitteln gegenüber keine nennenswerthe Vortheile zu gewähren vermögen.

Stockholm, Akademie der Wissenschaften, April 1894.

12. *Die günstigste Stellung einer Gauss'schen Platte; von B. Walter.*

In allen Fällen, wo man einen von einer Fläche FF (siehe die Figur) genau senkrecht reflectirten Lichtstrahl näher zu untersuchen oder auch bloss mit dem Auge aufzufangen hat, ist man genöthigt, sich einer zugleich reflectirenden und durchlassenden Platte PP zu bedienen, die, wie in der Figur gezeichnet, so aufgestellt wird, dass das von A oder E herkommende Licht bez. zuerst an der Platte zurückgeworfen wird, um sie dann auf dem Rückwege von FF her zu durchsetzen, oder umgekehrt zuerst durch die Platte hindurchgeht, um auf dem Rückwege an ihr reflectirt zu werden. Am bekanntesten ist die Anwendung einer solchen Platte vom sogenannten Gauss'schen *Ocular* her; da es jedoch auch noch mehrere andere wichtige Verwendungsarten derselben gibt, so dürfte es sich empfehlen, jene specielle Bezeichnungsart einfach zu verallgemeinern und also allgemein von einer „Gauss'schen Platte" zu sprechen, wie es in der Folge geschehen soll.



Eine solche Platte wurde bisher wohl ausschliesslich in der Weise aufgestellt, dass sowohl der reflectirte wie der gebrochene Strahl mit ihr einen Winkel von 45° bildeten. Man folgte indessen hierbei mehr einem Gefühl der Symmetrie als rein praktischen Beweggründen; denn es wird sich zeigen, dass jene Stellung wenigstens dann, wenn es auf die Erzielung einer möglichst grossen Lichtstärke ankommt, von der günstigsten weit entfernt ist.

Um dies zu beweisen, nenne ich den Einfallswinkel des Lichtes in Bezug auf die Platte i, und den dabei von ihr

reflectirten Bruchtheil des auffallenden Lichtes x, den durchgelassenen also $1 - x$, und nehme ferner zunächst an, dass jenes Licht in einem der beiden Hauptazimuthe, also entweder parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt sei. Derartiges Licht behält nämlich sowohl bei der Reflexion wie beim Durchgang durch die Platte stets seine ursprüngliche Polarisationsrichtung bei, so dass mithin bei dem mehrfachen Auftreffen des Lichtes auf die Platte die Grösse x stets denselben Werth behält — vorausgesetzt natürlich, dass der Einfallswinkel derselbe bleibt. Bei der Gauss'schen Platte ist dies, da der Strahl BC in sich selbst zurückkehrt, thatsächlich der Fall; und da ferner dabei das Licht, gleichviel ob es von A oder E kommt, stets *eine* Reflexion und *zwei* Durchgänge zu überstehen hat, so wird demnach die Intensität desselben durch die Platte auf das (1) $J = x(1 - x)^2$ fache abgeschwächt werden. Die Werthe von x, welche J zu einem Maximum oder Minimum machen, liefert die Gleichung

$$\frac{dJ}{dx} = (1 - x)(1 - 3x) = 0, \tag{2}$$

deren Wurzeln $x_1 = 1$ und $x_2 = \frac{1}{3}$ sind.

Genau genommen sollte die Gleichung (2) allerdings

$$\frac{dJ}{dx} \cdot \frac{dx}{di} = 0$$

heissen, und es wird also nicht bloss die Gleichung $(dJ/dx) = 0$, sondern auch die Gleichung $(dx/di) = 0$ Maxima oder Minima des Ausdrucks J liefern. Die letztere ergiebt aber für parallel zur Einfallsebene polarisirtes Licht, wo ja nach den bekannten Fresnel'schen Reflexionsgesetzen

$$x = \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}$$

ist, (r ist der zu i gehörige Brechungswinkel und mit ihm durch das Brechungsgesetz $\sin i = n \sin r$ verbunden), nur die eine Lösung $i = 0$, d. h. den senkrechten Auffall, der, wie sich später zeigen wird, bald ein Maximum und bald ein Minimum des Ausdrucks J liefert; für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht dagegen, wo

$$x = \frac{\operatorname{tg}^2(i - r)}{\operatorname{tg}^2(i + r)}$$

wird, ergeben sich zwei Lösungen, nämlich zunächst wieder $i = 0$, und dann noch $\operatorname{tg} i = n$, wovon die erstere den Ausdruck J ebenfalls wieder bald zu einem Minimum und bald zu einem Maximum macht, die zweite dagegen (d. i. der Polarisationswinkel) ihn natürlich stets ein Minimum werden lässt. Diese Maxima und Minima sollen als secundäre bezeichnet werden zum Unterschiede von denen, welche die Gleichung (2) liefert und die ich primäre Maxima oder Minima nennen werde.

Kehren wir zu diesen zurück, so ergiebt sich, dass für $x = x_1 = 1$ der zweite Differentialquotient

$$\frac{d^2 J}{dx^2} = 6x - 4$$

positiv, für $x = x_2 = \frac{1}{3}$ dagegen negativ wird, so dass mithin die erste Wurzel einem Minimum, die zweite einem Maximum von J entspricht. In der That muss ja, wenn $x = 1$ sein soll, das Licht streifend auf die Platte fallen ($i = 90°$), in welchem Falle aber natürlich kein Licht mehr von derselben hindurchgelassen wird. Für $x = 1$ wird auch thatsächlich $J = 0$. Praktisch ist deshalb nur der andere Fall, $x = x_2 = \frac{1}{3}$, von Bedeutung, welcher dem Maximum der von der Gauss'schen Platte gelieferten Lichtstärke entspricht. Den Maximalwerth selbst erhält man, wenn man jenen Werth $x = \frac{1}{3}$ in (1) einsetzt. Man findet

$$J_m = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 = \frac{4}{27} = 0{,}148\overline{148}\ldots\ldots;$$

und es ergiebt sich somit als erstes Resultat dieser Betrachtungen der Satz, *dass bei Anwendung von Licht, welches in einem der beiden Hauptazimuthe polarisirt ist, die von einer Gauss'schen Platte günstigstenfalls gelieferte Lichtstärke* $^4/_{27}$ *oder nahezu 15 Proc. von der ursprünglichen beträgt, wobei es gleichgültig ist, welches der Brechungsexponent der Platte ist.*

Von Bedeutung wird in diesem Falle die letztgenannte Grösse erst dann, wenn es sich darum handelt, den Einfallswinkel i zu finden, für welchen jenes Optimum eintritt. Dieser Winkel nämlich bestimmt sich durch die oben gefundene Bedingung, dass dabei die reflectirte Lichtstärke $^1/_3$ von der

auffallenden sein muss, so dass derselbe demnach für parallel der Einfallsebene polarisirtes Licht aus den Gleichungen

$$\sin i = n \sin r \tag{3}$$

und

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} = \frac{1}{3}; \tag{4}$$

für senkrecht dazu polarisirtes aus den Gleichungen (3) und

$$\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} = \frac{1}{3} \tag{5}$$

gefunden wird. Die Auflösung derselben ist einfach. Es ergiebt sich danach der günstigste Einfallswinkel für parallel der Einfallsebene polarisirtes Licht durch die Bedingung

$$\cos i = \sqrt{\frac{n^2-1}{(2+\sqrt{3})^2-1}} = 0{,}27\,812\sqrt{n^2-1} \tag{6}$$

und für senkrecht dazu polarisirtes durch die Gleichung

$$\operatorname{tg} i = n\sqrt{\frac{n^2(2\pm\sqrt{3})^2-1}{n^2-1}} = n\sqrt{\frac{n^2(7\pm 6{,}9282)-1}{n^2-1}}. \tag{7}$$

Im letzteren Falle gibt es also unter Umständen zwei Lösungen. Die eine davon, welche dem positiven Vorzeichen unter der Wurzel entspricht, ist für alle Werthe von n reell und liegt, da die Wurzel dann stets > 1, tg i also stets $> n$ wird, zwischen dem Polarisationswinkel φ (für welchen ja tg $\varphi = n$ ist) und dem streifenden Eintritt. Während demnach für diese beiden Grenzwerthe $i = \varphi$ und $i = 90^0$ bei senkrecht zur Einfallsebene polarisirtem Licht die von der Gauss'schen Platte gelieferte Intensität $J = 0$ wird, erreicht dieselbe für einen bestimmten Einfallswinkel dazwischen unter allen Umständen den primären Maximalwerth $J_m = \frac{4}{27}$.

Damit ferner die Gleichung (7) noch eine zweite Lösung besitze, muss $n^2(2-\sqrt{3})^2 > 1$ oder $n^2 > (2+\sqrt{3})^2$ oder $n > 2+\sqrt{3} = 3{,}73\,205$ sein. Wenn dieser Fall freilich in der Natur bei durchsichtigen Stoffen kaum vorkommen dürfte, so ist es doch von Interesse, ihn etwas näher zu verfolgen; denn während für $n > 2+\sqrt{3}$ die Gleichung (7) zwei Lösungen liefert, besitzt für dieselben Werthe von n die Gleichung (6)

gar keine Lösung mehr, da dann, wie man sieht, die rechte Seite > 1 wird.

Die Verhältnisse werden am klarsten, wenn man zunächst den Grenzfall $n = 2 + \sqrt{3} = 3{,}73\,205$ betrachtet, für welchen beide Gleichungen dieselbe Lösung $i = 0$ ergeben. In diesem Falle befindet sich demnach die Gauss'sche Platte für jede Polarisationsrichtung dann in der Maximalstellung, wenn das Licht senkrecht auf sie fällt. Thatsächlich ist auch für $n = 2 + \sqrt{3}$ der bei senkrechter Incidenz reflectirte Bruchtheil

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = \frac{1}{3}.$$

Da aber dieser Bruchtheil bekanntlich bei parallel der Einfallsebene polarisirtem Licht von 0^0 bis zu 90^0 Einfallswinkel continuirlich wächst, inzwischen also niemals mehr den Werth $^1/_3$ erlangt, so kann in diesem Falle auch nur die *eine* Maximalstellung bei $i = 0^0$ vorhanden sein und die von der Gauss'schen Platte gelieferte Intensität muss also von hier aus bis zu $i = 90^0$ hin continuirlich abnehmen. Bei senkrecht zur Einfallsebene polarisirtem Licht nimmt dieselbe mit zunehmendem Einfallswinkel allerdings zunächst auch ab — wenn freilich auch gerade aus dem entgegengesetzten Grunde wie oben, da nämlich hier der reflectirte Bruchtheil von $x = \frac{1}{3}$ aus zunächst continuirlich *abnimmt* —; aber nur bis zum Polarisationswinkel hin [1]), und von hier aus erfolgt, wie stets, bis zu $i = 90^0$ hin eine sehr schnelle Zunahme der reflectirten Intensität von $x = 0$ bis $x = 1$ hin, so dass inzwischen auch $x = \frac{1}{3}$ und die Gauss'sche Platte noch einmal in der wirklichen primären Maximalstellung gewesen sein muss.

Ist ferner $n > 2 + \sqrt{3}$, so wird für parallel der Einfallsebene polarisirte Strahlen die reflectirte Intensität auch schon für senkrechten Auffall $> ^1/_3$, und kann diesen Werth also auch zwischen 0^0 und 90^0 nicht mehr annehmen, so das mithin in Uebereinstimmung mit oben eine primäre Maximalstellung der Platte dann nicht mehr möglich ist, der senkrechte Auffall vielmehr nur ein secundäres Maximum darstellt. Für

1) Derselbe ist hier genau gleich 75^0, da $\operatorname{tg} 75^0 = 2 + \sqrt{3}$.

senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht dagegen nimmt wie stets so auch hier der reflectirte Bruchtheil vom senkrechten Auffall bis zum Polarisationswinkel hin gleichmässig ab, muss also, da er bei ersterem $> 1/3$ war, inzwischen einmal $= 1/3$ gewesen sein. Die Platte hat demnach in diesem Falle auch zwischen 0^0 und dem Polarisationswinkel eine primäre Maximalstellung, so dass dem senkrechten Auffall ein secundäres Minimum entsprechen wird. Ein zweites primäres Maximum liegt natürlich auch hier, wie stets, zwischen Polarisationswinkel und streifendem Auffall.

Ist endlich $n < 2 + \sqrt{3}$, wie es in der Praxis stets der Fall ist, so haben die beiden Gleichungen (6) und (7) je *eine* Lösung, welche bei parallel der Einfallsebene zwischen 0^0 und 90^0 liegen kann, bei senkrecht dazu polarisirten dagegen wie stets zwischen dem Polarisationswinkel und 90^0 liegen muss. Im ersteren Falle stellt der senkrechte Auffall, wie leicht einzusehen ist, ein secundäres Minimum, im zweiten ein ebensolches Maximum dar.

Um aber auch für die in der Praxis möglichen Fälle die günstigste Stellung der Gauss'schen Platte für die beiden besprochenen Lichtarten sofort übersehen zu können, sind in den folgenden beiden Tabellen die günstigsten Einfallswinkel i nach den Formeln (6) und (7) ausser für Crown- und Flintglas auch noch für Flussspath und Diamant berechnet, weil diese beiden Stoffe gewissermaassen die Grenzwerthe für die Brechungsexponenten fester durchsichtiger Körper aufweisen. In der ersten Tabelle sind ausserdem noch die Werthe J_0 und J_{45} für die betreffenden Stoffe hinzugefügt, d. h. die von einer Gauss'schen Platte aus der betr. Substanz bei einem Einfallswinkel $i = 0^0$ bez. $i = 45^0$ gelieferten Lichtstärken. Die Werthe von J_0 gelten natürlich auch für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht. In der zweiten Tabelle findet man ausser den Werthen von i auch noch die des Polarisationswinkels φ der betr. Substanz angegeben, der hier im Gegegensatz zu i die ungünstigste Stellung der Platte darstellt.

Tabelle I.

Günstigste Einfallswinkel für parallel zur Einfallsebene polarisirtes Licht.

	n	i	J_0	J_{45}
Flussspath . . .	1,435	73° 22′ 00″	0,0299	0,0654
Crownglas . . .	1,52	71 26 10	0,0307	0,0789
Flintglas . . .	1,65 [1])	68 35 30	0,0534	0,0969
Diamant . . .	2,42	52 12 00	0,1181	0,1470

Tabelle II.

Günstigste und ungünstigste Einfallswinkel für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht.

	n	i	φ
Flussspath . . .	1,435	82° 14′ 15″	55° 07′ 45″
Crownglas . . .	1,52	82 19 10	56 39 35
Flintglas	1,65 [1])	82 32 30	58 46 55
Diamant	2,42	84 12 25	67 32 55

Bei parallel zur Einfallsebene polarisirtem Licht muss also die Gauss'sche Platte, wenn sie das Licht möglichst wenig schwächen soll, eine um so schiefere Stellung zum durchgehenden Strahle einnehmen, je kleiner der Brechungsexponent der Platte ist, während bei senkrecht zur Einfallsebene polarisirtem Licht — in den angegebenen Grenzen wenigstens — das umgekehrte der Fall ist. Für Werthe von n dagegen, welche kleiner als

$$\sqrt{1 + \sqrt{4\sqrt{3} - 6}} = 1{,}40123$$

sind, verhalten sich beide Lichtarten in dieser Beziehung gleich, da nämlich der Winkel i der Gleichung (7), wie sich leicht nachweisen lässt, für den angegebenen Werth von n seinen Minimalwerth 82° 13′ 44″ erreicht.

Vergleicht man ferner, um den Vorzug der günstigsten Stellung gegenüber der bisher gebräuchlichen, bei der $i = 45°$ war, zu würdigen, die unter J_{45} in der Tabelle I stehende Zahl mit dem Maximalwerthe $J_m = 0{,}14814\overline{8}\ldots$, so sieht man, dass die erstere beim Diamant zwar der letzteren schon

1) Ein höherer Werth von n wurde nicht genommen, weil die schwereren Flintgläser sehr bald an der Oberfläche anlaufen.

sehr nahe kommt, was wegen der Nähe des günstigsten Einfallswinkels auch nicht auffällig ist, dass dagegen beim Kronglase die Intensität in diesem Falle bei der 45° Stellung nur wenig mehr als die Hälfte von der bestenfalls zu erzielenden wird.

Noch weit ungünstiger wird dieses Verhältniss, wenn man es mit *unpolarisirtem* Lichte zu thun hat, ein Fall, der für die Praxis entschieden der wichtigste ist, und zu dessen theoretischer Behandlung ich jetzt übergehe.

Das unpolarisirte Licht kann man ansehen als zur Hälfte parallel und zur Hälfte senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, so dass nach den zwei Durchlassungen und der einen Reflexion, welche das Licht an der Gauss'schen Platte zu überstehen hat, jede dieser Hälfte genau auf denselben Bruchtheil abgeschwächt sein muss, wie dies früher bei dem entsprechenden einfach-polarisirtem Lichte der Fall war. Nennt man jetzt den Bruchtheil, auf den bei der Reflexion unter einem Einfallswinkel i das parallel zur Einfallsebene polarisirte Licht abgeschwächt wird, wie früher x, den entsprechenden für das senkrecht dazu polarisirte aber y, so muss demnach die gesammte von der Gauss'schen Platte gelieferte Lichtstärke in diesem Falle

$$J = \frac{1}{2}\left[x(1-x)^2 + y(1-y)^2\right] \tag{8}$$

betragen, wo

$$x = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}; \tag{9}$$

$$y = \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}; \tag{10}$$

$$\sin i = n \sin r \tag{11}$$

ist; und es handelt sich nun darum, denjenigen Winkel i zu finden, für welchen J ein Maximum wird. Zu diesem Zwecke hat man den Differentialquotienten von J nach i gleich Null zu setzen. Man verfährt dabei am zweckmässigsten, wenn man durch die Gleichung

$$\sqrt{x} + \sqrt{y} = s \tag{12}$$

eine neue Variable s einführt, für welche sich aus den Gleichungen (9), (10) und (11) noch die Beziehung

(13) $$\sqrt{xy} = ms - 1$$

ergiebt, wo zur Abkürzung

(14) $$\frac{n^2+1}{n^2-1} = m$$

gesetzt ist.

Schreibt man nämlich den Ausdruck (8) in der Form

$$J = \frac{1}{2}[(x+y) - 2(x^2+y^2) + (x+y)(x^2 - xy + y^2)]$$

so kann man für die allein darin vorkommenden Grössen $x+y$; x^2+y^2 und xy leicht vermittelst (12) und (13) die entsprechenden Werthe von s einsetzen, wobei die Glieder mit s^0 und s^1 herausfallen. Man findet nämlich

$$J = \frac{1}{2}[s^6 - 6ms^5 + (9m^2+4)s^4 - 2m(m^2+5)s^3 + 2(m^2+1)s^2].$$

Bildet man den Differentialquotienten dieses Ausdrucks, um ihn gleich Null zu setzen, so kann man zunächst den Factor s herausnehmen, so dass auch der Werth $s = 0$ eine Lösung der Aufgabe darstellen muss. Dieselbe entspricht dem streifenden Eintritt, denn für $s = 0$ folgt aus (12) und (13), dass $\sqrt{x} = -\sqrt{y} = 1$ sein muss, Beziehungen, die thatsächlich für $i = 90^0$ galten, da $\sqrt{x}$ und $\sqrt{y}$ die Amplituden des reflectirten Lichtes bedeuten. Der Ausdruck J wird in diesem Falle selbstverständlich ein Minimum, wie auch die Bildung von d^2J/ds^2 sofort lehrt.

Es mag hier noch hinzugefügt werden, dass auch der senkrechte Auffall ($i = 0$) auch bei gewöhnlichem Licht unter allen Umständen einen Maximal- oder Minimalfall darstellt; derselbe ergiebt sich aber nicht, wenigstens nicht allgemein, aus der Gleichung $dJ/ds = 0$, sondern auch hier vielmehr erst dann, wenn man wieder in der vollständigen Differentialgleichung $(dJ/ds).(ds/di) = 0$ den zweiten Factor verschwinden lässt. Man erhält dann die Gleichung

$$\frac{\sin i(\sin^2 i - \sin^2 r)\sin^2(i-r)}{\cos r \sin^2(i+r)\cos^2(i-r)} = 0,$$

die nur die eine Lösung $i = r = 0$ besitzt, welche aber, wie sich später zeigen wird, im allgemeinen nur als secundäre zu betrachten ist. Die primären Maxima und Minima dagegen liefert auch hier das Verschwinden des ersten Factors dJ/ds,

wodurch man nach Fortlassung des gemeinsamen Factors s die folgende Gleichung 4. Grades erhält:

$$(15)\quad s^4 - 5\,m\,s^3 + (16\,m^2 + \tfrac{8}{3})\,s^2 - m\,(m^2+5)\,s + \tfrac{2}{3}\,(m^2+1) = 0$$

aus der sich s in gewöhnlicher Weise bestimmen lässt.[1])

Aus s erhält man zunächst x und y mittelst des sich aus (12) und (13) ergebenden Gleichungenpaares

$$(16)\quad \begin{cases} \sqrt{x} = \tfrac{1}{2}\,(s + \sqrt{s^2 - 4\,m\,s + 4}) \\ \sqrt{y} = \tfrac{1}{2}\,(s - \sqrt{s^2 - 4\,m\,s + 4}) \end{cases}$$

Um von hieraus weiter zu i zu gelangen, führt am besten noch die Bezeichnung

$$(17)\quad \frac{\cos i}{\cos r} = z$$

ein, für welche man aus (9), (10) und (11) die Beziehungen

$$(18)\quad z = n\,\frac{1-\sqrt{x}}{1+\sqrt{x}} = \frac{1}{n}\,\frac{1+\sqrt{y}}{1-\sqrt{y}}$$

findet und hat dann schliesslich

$$(19)\quad \sin i = n\sqrt{\frac{1-z^2}{n^2-z^2}}$$

Die Ausrechnung der Gleichung (15) für einen speciellen Fall ist allerdings ziemlich umständlich; und man kommt, wenn es nur auf die ungefähre Bestimmung der günstigsten Stellung der Platte ankommt, durch einfaches Probiren weit schneller zum Ziele d. h. man berechnet sich für einen bestimmten Einfallswinkel i zunächst nach (11) den zugehörigen Brechungswinkel r, dann nach (9) und (10) die Grössen x und y und endlich nach (8) den Ausdruck J. Man hat dabei noch den Vortheil, den Werth von J zugleich für mehrere Einfallswinkel zu kennen, und somit einen Ueberblick über die bei verschiedenen Stellungen der Gauss'schen Platte zu erwartenden Lichtstärken zu haben. In dieser Weise sind in der folgenden Tabelle die bei den angeführten Einfallswinkeln für Flussspath, Kronglas, Flintglas und Diamant sich ergebenden Lichtstärken berechnet.

1) Dieselbe wurde zuerst auf etwas anderem Wege von Hrn. Prof. Schubert hierselbst abgeleitet.

Tabelle III.

Verhältnisse der von einer Gauss'schen Platte mit gewöhnlichem Licht bei verschiedenen Einfallswinkeln gelieferten Lichtstärken.

i	Flussspath $n = 1{,}435$	Crownglas $n = 1{,}52$	Flintglas $n = 1{,}65$	Diamant $n = 2{,}42$
0	0,0299	0,0390	0,0534	0,1181
30	0,0307	0,0398	0,0536	0,1161
45	0,0356	0,0441	0,0563	0,1108
60	0,0564	0,0619	0,0678	0,0796
70	0,0926	0,0928	0,0899	0,0587
72	—	—	—	0,0576
75	0,1170	0,1135	0,1067	0,0603
79	0,1301	0,1249	0,1167	—
80	0,1304	0,1250	0,1171	0,0776
81	0,1288	0,1234	0,1159	0,0818
83	—	—	—	0,0871
85	0,0924	0,0888	0,0855	0,0817
90	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Die Tabelle zeigt, dass bei Anwendung gewöhnlichen unpolarisirten Lichtes eine Gauss'sche Platte, deren Brechungsexponenten zwischen 1,4 und 1,7 liegen, vom senkrechten Auffall bis zu ungefähr 80° Einfallswinkel hin eine fortwährend *zunehmende* Lichtstärke liefert, dass dagegen bei Brechungsexponenten um 2,4 herum die letztere von 0° bis zu ungefähr 72° hin fortwährend *abnimmt*, von hier aus bis zu etwa 83° hin wieder etwas steigt, um endlich von hier aus bis zum streifenden Eintritt hin wieder sehr schnell abzunehmen. Genauer sind die Einfallswinkel, bei denen das Maximum eintritt für Flussspath 79° 42′, für Kronglas 79° 36′ 40″, für Flintglas 79° 48′ und für Diamant 83° 16′ 30″. Das Minimum beim letzteren liegt genau bei 72° 4′ 26″. Diese Zahlen sind für Kronglas und Diamant durch vollständige Ausrechnung der Gleichung (15) gefunden, auf die ich später zurückkomme, diejenigen für Flussspath und Flintglas dagegen habe ich durch Probiren erhalten, welches, wenn man sich die erhaltene Werthe in eine Curve von geeignetem Maassstabe einträgt, sehr schnell zum Ziele führt, jedoch diesen Winkel — selbst beim Gebrauch siebenstelliger Logarithmen — nur bis auf etwa eine Bogenminute genau liefert, da die Werthe zweier benachbarter J sich dann schon bis in die siebente Stelle hinein gleichen. Mit Hülfe der Gleichung (15) dagegen lässt sich unter denselben Umständen der günstigste Einfallswinkel

bis auf Bruchtheile einer Bogensecunde berechnen, was allerdings für die Praxis von geringem Werthe ist.

Für diese ist vielmehr der bemerkenswertheste Umstand, der sich aus der Tabelle III ergiebt, zweifellos der, dass *die Lichtstärke, welche eine Gauss'sche Platte aus Kronglas liefert, bei der günstigsten Stellung der letzteren 2,84 mal so gross ist als bei der bisher üblichen 45°-Stellung.*

Allerdings erfordert die geringe Neigung von $10^1/_2{}^0$, welche die Platte im ersten Falle gegen den durchfahrenden Strahl besitzen muss, eine solche mit möglichst vollkommen geschliffenen Flächen, da sie sonst die Bilderzeugung nicht unerheblich stören würde. Ferner mag auch bei Ocularbeobachtungen jene Stellung deswegen ihre Unannehmlichkeiten haben, weil dann die Lichtquelle sehr nahe an das Auge des Beobachters herangerückt werden muss; und man wird sich deshalb hier, wo es ja auch meistentheils nicht so sehr auf die Intensität des Lichtes ankommt — sollte dies doch der Fall sein, so könnte man sich durch Einschaltung eines totalreflectirenden Prismas helfen — mit einer etwas weniger schrägen Stellung begnügen. Bei solchen Beobachtungen aber, wo die Platte weit vom Auge entfernt angebracht werden kann und besonders dann, wenn es auf Intensitätsmessungen ankommt, wird man wohl stets darauf bedacht sein, sich der günstigsten Stellung so viel wie möglich zu nähern. Auf alle Fälle aber dürfte es empfehlenswerth sein, die Gauss'sche Platte *drehbar* anzubringen, damit der Beobachter selbst sich, je nach den Umständen, die passendste Stellung auswählen kann.

Von Interesse für die Praxis ist ferner noch die sich aus der Tabelle III ergebende Thatsache, dass die von einer Gauss'schen Platte gelieferten Maximalintensitäten bei Anwendung gewöhnlichen unpolarisirten Lichtes nicht mehr für alle Brechungsexponenten dieselben sind — wie dies bei Licht, welches in einem der beiden Hauptazimuthe polarisirt war, zutraf — sondern mit der Vergrösserung des Brechungsexponenten abnehmen, so dass aus diesem Grunde also eine Platte aus Kronglas etwas vortheilhafter ist, als eine solche aus Flintglas (bei der 45°-Stellung ist es allerdings umgekehrt). Genau sind die Maximalwerthe von J, welche den oben angegebenen günstigsten Einfallswinkeln entsprechen für Fluss-

spath 0,130 485, für Kronglas 0,125 175, für Flintglas 0,117 124 und für Diamant 0,087 247, während der Minimalwerth für die letztere Substanz sich mit 0,057 621 berechnet. Man sieht, dass die angegebenen Maximalwerthe sämmtlich kleiner sind, als der oben für polarisirtes Licht gefundene unveränderliche Maximalwerth von $0{,}148\,\overline{148}\ldots$. Dies kann nicht überraschen; denn die günstigsten Einfallswinkel für parallel und für senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Strahlen sind, wie die Tabellen I und II zeigen, für einen bestimmten Stoff ganz verschiedene, so dass derjenige für gewöhnliches Licht, das ja aus beiden Lichtarten zu gleichen Theilen zusammengesetzt zu denken ist, zwischen beiden liegen muss, was aber zur Folge hat, dass von jeder der beiden Lichtarten eben nicht mehr der günstigste Bruchtheil geliefert wird. Nur in dem einen Falle, wo $n = 2 + \sqrt{3} = 3{,}73\,205$ ist, liegen, wie früher gezeigt ist, die Maximalwerthe von J für beide Lichtarten bei demselben Einfallswinkel $i = 0°$, und deshalb kann nur in diesem einen Falle auch bei unpolarisirtem Licht die von einer solchen Gauss'schen Platte gelieferte Intensität $= {}^4/_{27}$ von der ursprünglichen sein. Dieses Maximum aller Maxima ist aber kein primäres; denn es wird, wie wir später sehen werden, nicht durch die Gleichung (15) geliefert; dass dasselbe aber dennoch grösser ist als alle primären, ist nicht mehr so sehr merkwürdig, nachdem sich schon in der Tabelle III gezeigt hat, dass auch für Diamant das secundäre Maximum (bei $i = 0°$) grösser ist als das zugehörige primäre.

Es mögen noch einige Bemerkungen über die Gleichung (15) folgen. Es ergiebt sich, dass dieselbe für alle Werthe zwischen $n = 1$ und $n = \infty$, d. h. $m = \infty$ und $m = 1$, stets vier reelle positive Wurzeln hat, dass aber zwischen $n = 1$ und $n = 1{,}79\,811$ nur *eine* derselben einen wirklichen Werth für den Einfallswinkel i liefert, dem dann ein Maximum des Ausdrucks J entspricht (vgl. z. B. Kronglas, Tabelle III). Liegt n zwischen 1,79 811 und 7,51 264, so ergeben *zwei* der Wurzelwerthe der Gleichung (15) brauchbare Werthe von i, deren kleinerer einen Minimal- und deren grösserer einen Maximalwerth von J liefert (vgl. Diamant, Tabelle III). Liegt endlich n zwischen 7,51 264 und ∞, so ergeben sich drei reelle Werthe von i, zu denen, vom kleineren zum grösseren fort-

schreitend, ein Maximum, ein Minimum und ein Maximum von J gehört. Das erste der beiden Maxima des letzten Falles liegt zwischen 0^0 und dem Polarisationswinkel, das zweite, wie auch die Maxima der beiden zuerst genannten Kategorien, ist stets zwischen Polarisationswinkel und streifen dem Eintritt gelegen. Die Maximalintensität selbst bei letzterem bewegt sich zwischen $^4/_{27}$ und $^2/_{27}$, wenn n von 1 bis ∞ variirt.

Jene Grenzwerthe von n, bei denen das neue Minimum, bez. das neue zweite Maximum von J auftritt, ergeben sich daraus, dass der Radikand der in den Ausdrücken (16) vorkommenden Quadratwurzeln

$$s^2 - 4ms + 4 = 0 \tag{20}$$

werden muss, eine Gleichung, welche zusammen mit (15) die betreffenden Werthe von m und s berechnen lässt. Es ergiebt sich nämlich aus beiden die Beziehung

$$s^6 - \frac{20}{3}s^4 + \frac{80}{7}s^2 - \frac{64}{21} = 0\,,$$

woraus sich an brauchbaren Werthen zunächst $s_3 = 2$ und ferner noch

$$s_2 = \frac{2}{\sqrt{21}}\sqrt{7 + 2\sqrt{7}} \quad \text{und} \quad s_1 = \frac{2}{\sqrt{21}}\sqrt{7 - 2\sqrt{7}}$$

ergiebt. Aus den Werthen von s entnimmt man in diesem Falle am besten gleich die zugehörigen Werthe von n, da hier, wo $m = (s^2 + 4)/4s$ ist, einfach $n = (2 + s)/(2 - s)$ wird. Es ergiebt sich dann $n_3 = \infty$,

$$n_2 = \frac{1}{2}\left[5 + \sqrt{7} + \sqrt{28 + 10\sqrt{7}}\,\right] = 7{,}51\,264\,,$$

$$n_1 = \frac{1}{2}\left[5 - \sqrt{7} + \sqrt{28 - 10\sqrt{7}}\,\right] = 1{,}79\,811\,.$$

Da aber für diese Werthe von n nach den Geichungen (16)

$$\sqrt{x} = \sqrt{y} = \frac{s}{2}$$

wird, so findet sich aus (18) $z = 1$ und mithin aus (19) $i = 0$; d. h. das bei den Werthen $n = n_1$ und $n = n_2$ neu auftretende primäre Minimum bez. Maximum entspricht zunächst dem senkrechten Auffall, rückt jedoch mit grösser werdendem Brechungsexponenten allmählich zu grösseren Einfallswinkeln

vor. Das grösste aller Maxima, welches, wie oben gezeigt worden ist, für $n = 2 + \sqrt{3} = 3{,}73\,205$ und ebenfalls bei senkrechtem Auffall des Lichtes auftrat, kann demnach nur ein secundäres sein.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man die Theorie bis zu einer gewissen, allerdings nicht sehr grossen Genauigkeit auch durch den Versuch bestätigen kann, indem man die Lichtquelle in E aufstellt, ferner den Strahl AB auf einen weissen Schirm wirft, und nun beim Drehen der Platte auf das Wachsen und Abnehmen der Helligkeit in A achtet. In dieser Weise habe ich bei einer Platte aus Kronglas thatsächlich Werthe des günstigsten Einfallswinkels gefunden, welche zwischen 78° und 81° lagen.

Hamburg, physikal. Staatslaboratorium, April 1894.

13. *Ueber die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinn-Legirungen; von Bernhard Wiesengrund*[1]).

(Hierzu Taf. III Fig. 1–13.)

In den letzten Jahren haben Blei-Zinn- und ähnliche Legirungen in der Technik Verwendung gefunden, bei welchen die Constanz der Schmelzpunkte bei mehrfachem Umschmelzen der Legirungen eine Rolle spielt. Hierdurch wurde den Schmelzerscheinungen der Legirungen eine erneute Beachtung zugewandt, ohne dass bisher Ergebnisse neuerer nach dieser Richtung hin angestellter Versuche in die physikalische Litteratur übergegangen sind. Die Versuche, deren Ergebnisse in dieser Arbeit mitgetheilt sind, hatten daher den Hauptzweck festzustellen, ob die Schmelzpunkte der Blei-Zinnlegirungen bei mehrfachen Umschmelzungen sich ändern, und die Grössen und Ursachen etwa auftretender Veränderungen zu ermitteln. Hierbei wurden die Versuche einiger älterer Arbeiten über Blei-Zinnlegirungen, deren Inhalt weiterhin angegeben, wiederholt, theilweise, weil eine solche Wiederholung zur Erreichung des verfolgten Zieles nothwendig war, theilweise, weil ihre Ergebnisse hinreichendes Interesse boten, um eine Wiederholung der Versuche zu rechtfertigen.

Rudberg[2]) beobachtete, dass das Thermometer bei Abkühlung der geschmolzenen überhitzten Legirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb; auf einem, der nach Rudberg's Angabe für alle Legirungen dieser Art stets derselbe war, und auf einem anderen, der sich mit dem Mischungsverhältniss der beiden Metalle änderte. Rudberg beobachtete die Erkaltungszeiten in Intervallen von je 10° des hunderttheiligen Thermometers und stellte diese Erkaltungszeiten in Tabellen zusammen. Aus diesen Tabellen sind die Stillstandspunkte selbst nicht zu entnehmen.

1) Inauguraldissertation, Rostock 1894. Für die Annalen bearbeitet vom Verf.

2) Rudberg, Pogg. Ann. 18. p. 240 fl. 1830.

Den bei allen von ihm untersuchten Legirungen wiedergefundenen durchaus festen Punkt gibt Rudberg als bei 187° liegend an. Er stellte auch fest, dass bei der Legirung in einfachen Atomverhältnissen ausgedrückt durch die Formel $PbSn^3$ nur dieser einzige feste Punkt auftritt. Rudberg nennt die beiden Punkte „Schmelzpunkte" und erklärt die Erscheinung wie folgt: Er nimmt an, es bilde sich bei allen Mischungen stets eine Legirung von constantem Schmelzpunkt, die er „chemische Legirung" nennt. Die geschmolzene Masse betrachtet er als ein Gemenge dieser chemischen Legirung mit dem im Ueberschuss vorhandenen Metall. Beim Erkalten geht nach Rudberg das mit der chemischen Legirung gemischte im Ueberschuss vorhandene Metall in den festen Zustand über und tritt dabei seine latente Wärme ab, wodurch sich das Verweilen der Temperatur auf dem oberen Punkte erklärt. Je grösser der Ueberschuss des einen Metalls in der Michung, bei um so höherer Temperatur erfolgt dieser Uebergang in den festen Zustand. Das erstarrte Metall bleibt in der noch flüssigen Legirung mechanisch vertheilt, bis auch diese erstarrt und ihre latente Wärme abgiebt, wodurch der zweite Stillstandspunkt bedingt wird.

Hr. Prof. E. Wiedemann[1]) wiederholte einige der Rudberg'schen Versuche und kam zu dem Resultat, dass ein Stillstand oberhalb des von Rudberg angegebenen allen Legirungen gemeinschaftlichen Punktes nicht stattfinde, vielmehr thatsächlich nur eine Verzögerung. Hr. E. Wiedemann nimmt mit Rudberg das Vorhandensein einer „chemischen Legirung" von der Zusammensetzung $PbSn^3$ an und nennt dieselbe „Legirung von einfachem Schmelzpunkt". In dieser löst sich, nach seiner aus den beobachteten Abkühlungszeiten gewonnenen Ansicht, das überschüssige Metall in mit der Temperatur rasch steigenden Mengen. Der von Rudberg als vorhanden angenommene „obere Schmelzpunkt", der Punkt, an welchem Wiedemann nur eine Verzögerung beobachtete, ist nach letzterem als der Beginn der krystallinischen Ausscheidung des einen Metalls aus einer bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Legirung zu betrachten.

In der Bearbeitung einer Preisaufgabe des schweizerischen

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **3.** p. 244 ff. 1878.

Polytechnikums: „Ueber die physikalischen Eigenschaften von Blei-Zinnlegirungen“ etc., stellte Pillichody[1]) neben den eigenen Versuchsresultaten die Ergebnisse früherer Arbeiten über diesen Gegenstand zusammen, welche nachfolgend zum Vergleiche mehrfach benutzt sind.

Das Wesentliche der für die Bestimmung der Schmelzpunkte von mir angewandten „Rudberg'schen Methode“ besteht in der Beobachtung der Erstarrungspunkte. Es wurden bei der Untersuchung die beiden Schmelzpunkte Rudberg's in Betracht gezogen; zur Vereinfachung der Ausdrucksweise werde mit Mazotto[2]) nur der obere Punkt „Schmelzpunkt“, der untere constante hingegen „Erstarrungspunkt“ genannt.

Nach vielfachen Vorversuchen wurde folgende Apparat- und Versuchsanordnung gewählt.

Der Tiegel, in welchem die Legirungen hergestellt und umgeschmolzen wurden, war aus sehr dünnem Eisenblech gestanzt, hatte eine Höhe = 50 mm, einen Bodendurchmesser = 25 mm, einen oberen Randdurchmesser = 45 mm. Am Deckel, welcher möglichst dicht abschloss und soweit erforderlich durch Gyps abgedichtet wurde, war in der Mitte eine aus Eisen gedrehte sehr dünne Hülse, deren Höhe = 41 mm und Weite = 9 mm, hart angelötet; dieselbe diente zur Aufnahme des in Quecksilber tauchenden Thermometers. Ausser der Hülse waren am Deckel zwei enge, mit Abschlusshähnen versehene, Messingröhrchen angebracht, welche als Ein- und Auslass für Wasserstoffgas dienten, welches aus einem ca. 25 l fassenden Gasometer, getrocknet durch Chlorcalcium, während des Erhitzens über die Legirung geleitet wurde. Während der Abkühlung war die Legirung unter Wasserstoffgas abgeschlossen. Durch dies Verfahren war die stets gleiche Zusammensetzung der Legirungen während der häufigen Umschmelzungen gesichert.

Das Thermometer, welches bei den weiterhin angegebenen Versuchsreihen zur Anwendung kam, war ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer aus Jenenser Glas mit einer Theilung von 0—360° der hundertteiligen Scala. Bis zu seinem Nullpunkt tauchte das Thermometer in die mit Quecksilber

1) Pillichody, Dingler's Polytechn. Journal. p. 217 ff. 1861.
2) Mazotto, Wied. Ann. Beibl. 11. p. 231. 1887.

gefüllte Hülse. Durch das Quecksilber ist rascheste Wärmezuführung gewährleistet, während die Hülse das Thermometer vor dem Zerdrücktwerden schützt. Das Thermometer war in ganze Grade getheilt, von welchen sich Zehntel durch das stets benutzte Ablesefernrohr gut schätzen liessen.

Während der Beobachtungen war der Tiegel in einem cubischen Gefäss aus Eisenblech von der Höhe und Breite = 210 mm aufgehängt. Dieses Gefäss war in einem zweiten gleichartigen von der Höhe = 365 mm und Breite = 320 mm derart angebracht, dass zwischen den Böden der Gefässe ein Abstand von 150 mm, zwischen ihren Seiten ein solcher von 100 mm vorhanden war. Der Innenraum des Apparates wurde während der Beobachtungen durch einen am äusseren Gefäss befindlichen zweitheiligen Deckel gegen die Umgebung dicht abgeschlossen. Um während der Abkühlung gleichartige Verhältnisse zu haben, war der Raum zwischen den beiden Gefässen stets mit Wasser von 15° C. gefüllt, dessen Temperatur geregelt wurde durch Zufluss aus der Wasserleitung an einer Stelle nahe den Boden des Gefässes und durch Abfluss aus einer Oeffnung nahe dem oberen Rand, an der dem Einfluss gegenüberliegenden Seite des Gefässes. Die Temperatur wurde controllirt durch je ein Thermometer an der Zufluss- und Abflussstelle. Die Aufhängevorrichtung des konischen Tiegels bestand in einem Ring aus Eisenblech, an dem zwei dicke, ca. 80 mm lange Eisendrähte befestigt waren, die an ihrem oberen Ende durch ein dünnes Eisenplättchen verbunden wurden, welches dem Thermometer als Führung diente. Unter dem Eisenplättchen war ein Asbeststreifen angebracht, an dem der Tiegel bequem getragen werden konnte. Der Aufhängering passte auf einen entsprechenden, an einem Kreuz aus Eisenblechstreifen befestigten Reif im Kühlapparat, und auf einen kleinen von einem eisernen Stativ getragenen Eisenblechcylinder, auf welchen der Tiegel zum Zwecke der Umschmelzung gebracht wurde. Durch den kleinen Cylinder war die Hitze des dreiflammigen Bunsenbrenners auf den Tiegel concentrirt.

Die mehrfach sorgfältig ermittelten specifischen Gewichte für Pb = 11,346, für Sn = 7,297 stimmen sehr gut mit den mittleren specifischen Gewichten dieser Metalle überein.[1])

1) Landolt u. Börnstein, Physik.-Chem. Tab. 1. Aufl. p. 78—80.

Untersucht wurden die Legirungen von folgender atomistischer und procentischer Zusammensetzung:

At. Blei	At. Zinn	Proc. Blei	Proc. Zinn	ausgedrückt durch Formel
1	12	12,79	87,21	$PbSn^{12}$
1	5	26,00	74,00	$PbSn^{5}$
1	4	30,51	69,49	$PbSn^{4}$
1	3	36,93	63,07	$PbSn^{3}$
1	2	46,76	53,24	$PbSn^{2}$
1	1	63,72	36,28	PbSn
2	1	77,84	22,16	$Pb^{2}Sn$
3	1	84,05	15,95	$Pb^{3}Sn$
—	—	85,72	14,28	$Pb^{4}Sn + 5\,g\,Sn$
4	1	87,53	12,47	$Pb^{4}Sn$
5	1	89,78	10,22	$Pb^{5}Sn$
12	1	95,47	4,53	$Pb^{12}Sn$

Der Berechnung der Legirungen lagen zu Grunde die Atomgewichte Pb 206,4 Sn = 117,5.[1])

In nachfolgender Tabelle sind die von mir gefundenen specifischen Gewichte und die von mir aus den angewandten Mengen und specifischen Gewichten der Bestandtheile berechneten specifischen Gewichte den entsprechenden Zahlen Pillichody's und den von diesem angeführten Zahlen anderer Beobachter gegenübergestellt.

Die gefundenen specifischen Gewichte sind bei sämmtlichen Legirungen kleiner als die berechneten, was einer Volumenvergrösserung der Legirung gegenüber der Summe der Volumina der angewendeten Mengen der einzelnen Bestandtheile entspricht; dies Resultat fanden bereits Kupfer und Pillichody; aus meinen Zahlen ergiebt sich aber ferner, *dass die Differenz Δ zwischen berechnetem mittlerem und wahrem specifischen Gewicht am grössten ist bei der „chemischen Legirung" $PbSn^{3}$, und um so kleiner wird, je weiter sich die Legirungen nach einer von beiden Seiten von der chemischen Legirung in iher Zusammensetzung entfernen.* In Fig. 1 ist dies Verhältniss graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die atomistischen Zusammensetzungen der Legirungen, als Ordinaten die dazu gehörigen wahren bezw. berechneten specifischen Gewichte aufgetragen.

1) Landolt u. Börnstein, Physik.-Chem. Tab. 1. Aufl. (nach L. Meyer) Tab. 1. p. 1.

Legirung	Verfasser			Pillichody			Kupffer			Long			Thomson		
	gefund.	berech.	Diff. Δ	gefund.	berech.	Δ	gefund.	berech.	Δ	gefund.	berech.	Δ	gef.	$be_r.$	Δ
$PbSn^{12}$	7,6660	7,8150	1490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$PbSn^{5}$	7,9995	8,3497	3502	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$PbSn^{4}$	8,0815	8,5302	4487	8,2347	8,5507	3160	8,1730	8,1826	96	8,188	8.555	367	7,850	8,545	695
$PbSn^{3}$	8,3636	8,8524	4888	8,4087	8,8118	4031	8,3914	8,3983	69	—	—	—	8,549	9,002	453
$PbSn^{2}$	8,7298	9,1903	4605	8,7257	9,1954	4697	8,7454	8,7518	64	8,779	9,221	442	8,688	9,209	521
PbSn	9,4320	9,8770	4450	9,4330	9,9052	4772	9,4263	9,4366	103	9,460	9,912	452	9,288	9,899	611
$Pb^{2}Sn$	10,0380	10,4487	4107	10,0520	10,4763	4243	10,0782	10,0936	154	10,080	10,480	404	—	—	—
$Pb^{3}Sn$	10,3033	10,7001	3968	10,3311	10,7296	3985	10,3862	10,4122	260	—	—	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn+5$ g Sn	10,4122	10,7770	3648	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn$	10,5371	10,8414	3043	10,5957	10,8686	2729	10,5551	10,6002	451	10,590	10,875	285	—	—	—
$Pb^{5}Sn$	10,6620	10,9322	2702	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Pb^{12}Sn$	11,1825	11,2493	0668	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Das gefundene Resultat steht im Einklang mit der Rudberg-Wiedemann'schen Erklärung der Blei-Zinnlegirungen, welche dieselben als ein Gemenge des überschüssigen Metalls mit der einzig möglichen „chemischen Legirung" auffasst. Je grösser der Ueberschuss des einen Metalls, desto kleiner wird die in der ganzen Masse enthaltene Menge „chemischer Legirung" desjenigen Bestandtheiles, welcher die Differenz zwischen berechnetem und wahrem specifischen Gewicht bedingt.

Die Substanzen waren in dem Tiegel, wie zu erwarten gewesen, derart vertheilt, dass der dem untersten Theile des Tiegels entsprechende Theil der specifisch schwerste war. Durch Umrühren bis nahe zur Erstarrungstemperatur, wobei das allmähliche Ausscheiden des im Ueberschuss vorhandenen Metalls sehr gut beobachtet wurde, war bei den überschüssiges Blei enthaltenden Legirungen der tiefste Theil der specifisch leichteste, indem sich der am längsten flüssige, specifisch leichtere Bestandtheil, die „chemische Legirung", dabei zu Boden setzte.

Die Hauptversuche zur Bestimmung etwaiger Veränderungen der Lage der Schmelzpunkte bei mehrfachen Umschmelzungen wurden systematisch in drei Gruppen durchgeführt.

Erstens wurden bei 6 Legirungen je 10 Umschmelzungen vorgenommen mit jemaliger Abkühlung auf 15° C. Während der ganzen Versuchsdauer wurde der Tiegel weder geöffnet noch erschüttert; die Legirungen waren daher während dieser Versuche in ihrer mechanischen und molecularen Anordnung vollständig sich selbst überlassen.

Zweitens wurden je 24 Umschmelzungen bei sämmtlichen verwendeten Legirungen vorgenommen, derart, dass die Legirungen nach jeder dritten Umschmelzung aufs neue gut gemischt wurden durch Umrühren mit einem spiralisch gewundenen Eisendraht. Alle durch solche äussere Einwirkungen zu ermöglichenden mechanischen Anordnungen des Gemenges mussten auf diese Weise erreicht werden.

Drittens wurde versucht festzustellen, ob eine Wochen bez. Monate dauernde Unterbrechung der Umschmelzungen von Einfluss auf die Lage der „Schmelzpunkte" sei. Auch zu diesen Beobachtungen wurden sämmtliche Legirungen herangezogen.

Die Correctionen des „herausragenden Fadens" des Thermometers sind in den folgenden Tabellen nicht berücksichtigt, da dieselben die zu vergleichenden Zahlen gleichmässig beeinflussen.

Mehrfach stieg das Thermometer beim Erhitzen zunächst über den eigentlichen „Schmelzpunkt", um weiterhin vor dem dauernden Ansteigen noch einmal auf denselben zurückzusinken. Bei diesem Rückgang wird indessen die tiefe Lage des Schmelzpunktes nicht immer erreicht. Die Erscheinung wurde nur bei Legirungen mit reichem Zinngehalt beobachtet. Die Erklärung derselben dürfte darin zu suchen sein, dass die gleichzeitig zugeführte Wärmemenge nicht hinreichte, ein Schmelzen der ganzen Metallmasse bis zu dem Augenblick zu ermöglichen, in dem das Thermometer die Schmelztemperatur anzeigt. Der Schmelzprocess schreitet vielmehr offenbar allmählich von der Mitte und dem unteren Theile des Tiegels nach aussen und oben fort, wobei den dem Thermometer nächst gelagerten bereits etwas überhitzten Metallmengen Wärme entzogen wird, was einen Rückgang des Thermometers zur Folge hat. Fig. 2 gibt eine graphische Darstellung dieses Vorganges für die Legirung $PbSn^3$ als Mittel aus vier Versuchen. Von einer weiteren zahlenmässigen Verfolgung dieser Erscheinung wurde Abstand genommen, weil dieselbe eine für alle Versuche *vollständig gleichmässige Wärmezuführung* voraussetzte, welche sich bei der gewählten Versuchsanordnung nicht mit der für zahlenmässige Angaben erforderlichen Genauigkeit durchführen liess. Die Erscheinung wäre vielleicht passend mit dem Ausdruck *„Ueberschmelzung"* zu bezeichnen, wenn es nicht üblich wäre, „Ueberschmelzung" identisch mit „Unterkühlung" zu benutzen.[1]) Auch „Unterkühlung" wurde beobachtet und zwar sowohl beim Erstarrungspunkt als beim Schmelzpunkt; in den Fällen, in denen Unterkühlung zu beobachten war, ist in den Tabellen der jeweilige „Umkehrpunkt" (U), d. h. der Punkt, von welchem das Quecksilber auf den Stillstandpunkt wieder *stieg*, angegeben. Die Unterkühlung erwies sich bei den wiederholten Abkühlungen der einzelnen Legirungen als ziemlich gleichmässig, selbst wenn versucht wurde, dieselbe durch Erschütterung zu stören.

1) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik. 8. Aufl. 2. Abth. 2. p. 136.

Versuchsgruppe I.

Legir.	$PbSn^3$		$PbSn^4$			$PbSn^5$			PbSn			$Pb^4Sn + 5$ g Sn			Pb^4Sn		
	S.-E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.		E.-P.	S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.		S.-P.	E.-P.	
Vers.-Nr.	U.	St.	—	U.	St.	U.	St.	—	—	U.	St.	—	U.	St.	—	U.	St.
1	176,3	178,4	182,7	178,4	179,0	186,9	188,9	179,3	236,0	176,2	177,5	278,4	171,3	171,8	283,3	170,8	171,2
2	176,1	178,3	182,9	178,5	178,8	186,7	188,7	178,9	236,0	176,1	177,7	278,7	171,3	172,0	283,8	170,6	171,2
3	176,3	178,3	183,2	178,3	178,6	186,3	188,4	179,2	236,4	176,0	177,5	278,5	171,7	172,0	283,5	170,6	171,4
4	176,2	178,4	183,4	178,4	178,8	186,0	188,2	179,0	236,7	176,0	177,7	278,9	171,5	172,1	284,0	170,4	171,4
5	176,2	178,2	183,2	—	178,5	186,2	188,4	178,8	236,3	175,7	177,4	278,6	171,5	172,0	284,2	170,8	171,6
6	176,1	178,3	183,7	—	178,8	186,4	188,5	179,1	237,0	175,4	177,4	278,9	171,9	172,3	283,9	170,5	171,3
7	175,8	178,0	183,5	—	178,6	185,9	188,2	179,0	236,5	175,9	177,6	279,0	171,7	172,4	284,0	170,3	171,3
8	176,3	178,1	183,4	—	178,9	186,3	188,3	178,7	236,8	175,3	177,5	278,6	171,3	172,2	284,4	170,3	171,4
9	176,0	178,2	183,2	—	178,5	185,7	188,3	179,0	237,2	175,7	177,4	278,8	171,5	172,2	283,9	170,5	171,6
10	176,2	178,3	183,6	—	178,7	186,1	188,2	178,5	236,9	175,4	177,5	278,8	171,6	172,1	283,7	170,6	171,5
Mittelwerthe:	176,15	178,25	183,28	—	178,72	186,25	188,41	178,95	236,88	175,78	177,52	278,74	171,53	172,11	283,87	170,54	171,39
Dauer des Stillstandes in Sec.	—	~ 240″	~ 10″	—	85″	—	~ 20″	~ 80″	—	—	~105″	—	—	—	—	—	5″

Bei denjenigen Legirungen, an deren Schmelzpunkt (S.-P.) bez. Erstarrungspunkt (E.-P) ein thatsächlicher Stillstand (St.) beobachtet wurde, ist die durchschnittliche Dauer des Stillstandes in Secunden angegeben; wo eine solche Angabe fehlt, wurde nur eine sehr charakteristische Verzögerung beobachtet, welche dem Stillstand gleich zu achten ist. Bei den vorher geschilderten Versuchen der ersten Gruppe ergaben sich die in der auf p. 13 stehenden Tabelle zusammengestellten Werthe.

Aus den Zahlen der Tabelle geht hervor, das auch der Schmelzpunkt ein wirklicher Stillstandpunkt ist, was Prof. Wiedemann in Zweifel gezogen hatte. Der Stillstand ist am charakteristischsten bei der Legirung $PbSn^5$, bei der am Schmelzpunkt Unterkühlung auftritt.

Die gefundenen Werthe für den Schmelz-Erstarrungspunkt der chemischen Legirung $PbSn^3$ weichen nur unerheblich von dem Mittelwerthe ab. Die Legirung verändert sich offenbar bei diesen Umschmelzungen in keiner Weise.

Bei allen übrigen Legirungen ist als charakteristisch wahrzunehmen, dass die für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlen nach den ersten Umschmelzungen unter, nach den letzten über dem Mittelwerthe liegen. Diese Erscheinung ist dahin zu erklären, dass sich bei häufigem Umschmelzen der stets zuerst erstarrende Theil des im Ueberschuss vorhandenen Metalls allmählich aus der Legirung ausscheidet, indem das, verglichen mit der chemischen Legirung, specifisch schwerere Blei sich zu Boden setzt, während das specifisch leichtere Zinn sich an der Oberfläche sammelt. Dem entspricht die mehrfach festgestellte Thatsache, dass nach einigen Umschmelzungen die überschüssiges Blei enthaltenden Legirungen vom Boden, die überschüssiges Zinn enthaltenden von der Oberfläche an allmählich erstarren. Es ist wohlverständlich, dass die vereinigten Blei- oder Zinnmengen früher sich zu verfestigen beginnen, als die mit der chemischen Legirung innig gemischten. Der gegebenen Erklärung entspricht es auch, dass die Werthe für die Erstarrungspunkte sich bei wiederholtem Umschmelzen dem Werthe des Schmelzerstarrungspunktes der chemischen Legirung nähern, indem sie bei den Legirungen mit überschüssigem Bleigehalt ansteigen, bei denen mit überschüssigem Zinngehalt etwas abfallen. Auf diese Erscheinung wird später zurückzukommen sein.

Als Ergebniss der Versuchsgruppe I lässt sich demnach feststellen: *Bei sämmtlichen Blei-Zinnlegirungen, mit Ausnahme der chemischen Legirung von der Zusammensetzung $PbSn^3$, tritt bei häufigem Umschmelzen, wenn die Legirungen sich selbst überlassen bleiben, eine mechanische Umlagerung ein, welche eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Annäherung des Erstarrungspunktes an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung zur Folge hat.*

Bezüglich des letzten Punktes muss noch bemerkt werden, dass eine absolute Uebereinstimmung der Erstarrungspunkte der verschiedenen Legirungen mit dem Erstarrungspunkt der „chemischen Legirung", wie Rudberg und nach ihm Pillichody und E. Wiedemann solche angeben, von mir nicht beobachtet werden konnte; es erschien vielmehr der Erstarrungspunkt bei wachsendem Ueberschuss von Blei immer weiter deprimirt, bei zunehmendem Zinnüberschuss dauernd, wenn auch in geringem Maasse erhöht. Die Erklärung dieser Erscheinung soll weiterhin in passendem Zusammenhang versucht werden.

Die Annäherung der Erstarrungspunkte der Legirungen an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung wird vielfach dadurch verdeckt, dass die mit fortschreitender Abscheidung des überschüssigen Metalls zunehmende „Unterkühlung" beim Erstarren einer solchen Annäherung entgegenwirkt. Die Abscheidung des im Ueberschuss in der Legirung anwesenden Bestandtheils scheint übrigens bereits bei weniger als 10 Umschmelzungen eine obere Grenze erreicht zu haben.

Der als arithmetisches Mittel aus 24 Umschmelzungen in Gruppe II erhaltene Werth für den Schmelzpunkt der chemischen Legirung ($PbSn^3$) stimmt mit dem Mittelwerth aus Gruppe I fast genau überein. Die Legirung erscheint in ihrem Verhalten beim Umschmelzen absolut constant.

Bei den übrigen Legirungen, welche in beiden Gruppen der Untersuchung unterworfen wurden, sind die Mittelwerthe für die Schmelzpunkte in Gruppe II niedriger wie in Gruppe I. Das Umrühren nach jeder dritten Schmelzung lässt die Ausscheidung des überschüssigen Metalls, also auch die Erhöhung des Schmelzpunktes, nicht zu Stande kommen.

Bei der Legirung $PbSn^5$ ist in Gruppe I die Erhöhung

des Schmelzpunktes verdeckt durch vermehrte Unterkühlung, wodurch bei dieser Legirung der Schmelzpunkt in Gruppe II etwas höher zu liegen scheint, was indess, wenn es gelänge, die Unterkühlung auszuschliessen, kaum zutreffen dürfte.

Abweichungen, welche einen bestimmten Einfluss des häufigen Umrührens erkennen liessen, kommen in den Zahlen der Gruppe II nicht vor; aber sowohl die zwischen je zwei innigen Mengungen der Legirungen vorgenommenen drei Beobachtungen, deren Zahlenergebnisse nicht einzeln aufgeführt, als auch die erhaltenen Gesammtmittelwerthe bestätigen das Ergebniss der Versuche der Gruppe I.

Bemerkenswerth ist noch, dass bei der Legirung $Pb^{12}Sn$ der Erstarrungspunkt überhaupt nicht mehr festzustellen gewesen, was daher kommen mag, dass die in den angewendeten ca. 240 g der Legirung $Pb^{12}Sn$ enthaltene Menge „chemischer Legirung" nur sehr gering.

Durch die Versuche der Gruppe III sollte ermittelt werden, ob während längerer Ruhezeit im kalten Zustande die Legirungen irgend welche Veränderungen erlitten, die auf die Lage der Schmelz- bez. Erstarrungspunkte einen nachweisbaren Einfluss ausübten.

Charakteristische Abweichungen der Zahlen der einzelnen Reihen voneinander waren, soweit dieselben nicht durch die unvermeidlichen Fehler der Beobachtungsmethode verdeckt werden, nur in dem Sinne zu erkennen, welcher dem Ergebniss der Versuche der Gruppe I entspricht.

Die Versuche der Gruppe II und III haben als Ergebniss lediglich das Resultat der Versuchsgruppe I bestätigt.

Der Einfluss des mehrfachen Umschmelzens auf die Lage der Schmelzpunkte der Blei-Zinnlegirungen ist daher in der Zusammenfassung des Ergebnisses der Versuchsgruppe I auf p. 787 ausgedrückt.

In den Figuren Nr. 3—13 der beigefügten Tafel sind die Mittelwerthe aus je sechs Beobachtungen der Temperaturen der Legirungen, während der Abkühlung von 320° C. an, von Minute zu Minute abgelesen, aufgetragen und durch gerade Linien verbunden. Diese Curven geben ein anschauliches Bild vom Gange der Abkühlung bei den verschiedenen Legirungen; es lassen sich aus denselben auch bequem die sorgfältig beobachteten

und eingetragenen Stillstandszeiten, sowie die jeweilige Unterkühlung ersehen. Die Beobachtung Rudberg's, dass die Stillstandsdauer am Erstarrungspunkte abnimmt, je weiter sich die Legirungen in ihrer Zusammensetzung von der „chemischen Legirung" entfernen, bestätigt sich; gleichzeitig nimmt aber die Verzögerung bez. die Stillstandsdauer am Schmelzpunkte zu. Letztere Erscheinung ist bei den Legirungen mit reichlichem Zinnüberschuss, wegen der grösseren Schmelzwärme des Zinns, charakteristischer, als bei den überschüssiges Blei enthaltenden Legirungen.

Die bei mehrfachem Umschmelzen beobachtete Ausscheidung des überschüssigen Metalls war auf die Abkühlungsdauer ohne bemerkbaren Einfluss. — In den graphischen Darstellungen sind Correctionen wegen des herausragenden Fadens des Thermometers nicht angebracht, da dieselben sämmtliche Zahlen einer Reihe gleichmässig verändern würden, auf das Ergebniss also ohne Einfluss wären.

Die von Mazotto[1]) beobachtete moleculare Umlagerung unterhalb des Erstarrungspunktes ist, wenigstens für einige Legirungen, aus den beigefügten Aufzeichnungen des Ganges der Abkühlung deutlich zu ersehen; dieselbe ist durch eine bedeutende Verzögerung an der betreffenden Stelle charakterisirt.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Verticalreihe die von mir gefundenen Zahlen für die Erstarrungspunkte; in der zweiten Reihe meine Zahlenwerthe für die Schmelzpunkte, welchen die Werthe Pillichody's und die von diesem aufgeführten Werthe anderer Beobachter gegenübergestellt sind. Die Zahlen sind mit Rücksicht auf den herausragenden Faden[2]) corrigirt. Der scheinbare Ausdehnungscoefficient von Quecksilber in Jenenser Glas war mit $\sigma = 0{,}0001573$ angenommen. Eine Vergleichung des Thermometers mit dem Luftthermometer hat nicht stattgefunden. Eine Calibrirung auf die übliche Art konnte nicht vorgenommen werden wegen der Stickstofffüllung, die das Abtrennen eines Quecksilberfadens verhindert.

---

1) Mazotto, Wied. Ann. Beibl. **11.** p. 231 ff. 1887.
2) Müller-Pouillet, Lehrb. der Phys. 8. Aufl. (2) **2.** p. 65.

Legirung	Verfasser		Pillichody	Rudberg	Kupffer	Thomson
$PbSn^{12}$	185,2	206,7	—	—	—	—
$PbSn^{5}$	184,5	191,0	—	—	—	—
$PbSn^{4}$	184,0	186,6	187	190—180	189	190
$PbSn^{3}$	183,0	183,0	181	190—180	186	182,8
$PbSn^{2}$	182,2	202	197	210—200	196	(182,8)
PbSn	181,3	242	235	250—240	241	(182,2)
$Pb^{2}Sn$	180,0	273	270	290—280	289	—
$Pb^{3}Sn$	178,3	284	283	290—280	—	—
$Pb^{4}Sn + 5$ g Sn	176,0	289	—	—	—	—
$Pb^{4}Sn$	174,3	295	292	—	—	—
$Pb^{5}Sn$	172,4	305	—	—	—	—
$Pb^{12}Sn$	—	317	—	—	—	—

Aus den Zahlen der ersten Verticalreihe der vorstehenden Tabelle ist die bereits erwähnte Erniedrigung des Erstarrungspunktes bei zunehmendem Bleiüberschuss und die geringe Erhöhung desselben bei wachsendem Zinnüberschuss deutlich ersichtlich.

Schon Hr. Wiedemann hat in seiner bereits angeführten Arbeit auf die Analogie zwischen den Schmelzerscheinungen der hier untersuchten Legirungen und den Lösungserscheinungen der Salze hingewiesen; Hr. Mazotto[1]) schliesst sich Hrn. Wiedemann's Anschauung vollständig an und vergleicht den „festen Schmelzpunkt" (Erstarrungspunkt) mit dem der Kryohydrate.

Hr. Spring modificirt die Erklärung Hrn. Wiedemann's etwas. Er betrachtet nicht, wie Hr. Wiedemann, die Legirungen als Lösungen einfacher Art des jeweiligen Ueberschusses von Blei bez. Zinn in der Verbindung $PbSn^{3}$, sondern nimmt eine Art Lösung an, bei welcher der gelöste Ueberschuss von Blei oder Zinn sich in depolemerisirtem Zustande befindet, „überflüssigt" ist.

Zum Schlusse werde der Versuch gemacht, die beobachteten Erscheinungen auf Grund der Analogie zwischen den Legirungen und Salzlösungen zu erklären, und zwar soll Zinn als Lösungsmittel Blei, als gelöster Bestandtheil betrachtet werden. Für diese Annahme war maassgebend, dass der Schmelzpunkt des Zinns wesentlich niedriger liegt als der des Bleies, und Zinn ausserdem wesentlich grössere specifische Wärme und Schmelzwärme besitzt als Blei.

1) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. 8. Aufl. (2) 2. p. 157 ff.

Die Legirung $PbSn^3$ muss man in diesem Falle als die Lösung mit tiefstgelegenem Sättigungspunkte betrachten.

Bei vorhandenem Bleiüberschuss liegt der Sättigungspunkt höher, seiner Lage entspricht der jeweilige „Schmelzpunkt" unserer Legirung.

Ist der als Lösungsmittel betrachtete Bestandtheil Zinn im Ueberschuss, so erstarrt soviel von demselben, bis bei der tiefsten Sättigungstemperatur eine gesättigte Lösung vorhanden ist.

Die beobachtete Erscheinung der Erniedrigung des tiefsten Sättigungspunktes lässt sich kaum durch Unterkühlung erklären, da Unterkühlung viel eher bei der rein chemischen Legirung, als in Anwesenheit eines überschüssigen Bestandtheiles erwartet werden könnte. Auch die Thatsache, dass ein Zinnüberschuss die gegentheilige Erscheinung hervorruft, widerspräche einer solchen Erklärung. Vielleicht rührt die Erscheinung einfach daher, dass die in solchen Legirungen mit Bleiüberschuss vorhandene verhältnissmässig geringe Menge „chemischer Legirung" ihre Erstarrungswärme nicht unmittelbar dem Thermometer mittheilen kann, sondern dieselbe auf die ganze Substanz vertheilen muss, wodurch zunächst eine Verzögerung des Temperaturabfalls herbeigeführt wird; ist die Errstarrungswärmemenge noch genügend gross, dass ein Ausgleich zwischen ihr und der abgeführten Wärme der ganzen Substanz stattfindet, so wird in dem Augenblick dieses Ausgleiches ein Stillstand des Thermometers eintreten. Dieser Punkt wird aber um so tiefer liegen, je grösser der Ueberschuss an Blei und je geringer die vorhandene Menge chemischer Legirung und wird schliesslich (bei der Legirung $Pb^{12}Sn$) überhaupt nicht mehr auftreten.

Die Erhöhung des Erstarrungspunktes bei vorhandenem Zinnüberschuss erklärt sich dann analog durch Addition eines Theiles der abzuführenden Wärme des langsam erkaltenden Zinns zur Erstarrungswärme der „chemischen Legirung". Diese Erklärung wird unterstützt durch die Thatsache, dass die specifische Wärme des Zinns bei den in Betracht kommenden Temperaturen nahezu doppelt so gross wie die des Bleies.

Die im Laufe der Arbeit erwähnte Erscheinung der nach

mehrfachem Umschmelzen eintretenden Annäherung des Erstarungspunktes der Legirungen an den Schmelzerstarrungspunkt der „chemischen Legirung“ findet in vorstehender Erklärung ihre Begründung. Wenn nach mehrfachen Umschmelzungen das überschüssige Blei bez. Zinn nicht mehr gleichmässig in der ganzen Masse vertheilt, sondern am Boden bez. an der Oberfläche abgeschieden ist, so wird einerseits die Wärmeabgabe des vorhandenen Bestandtheiles „chemischer Legirung“ an das Thermometer eine unmittelbarere sein, während andererseits das abgeschiedene Zinn seine Wärme in weit grösserem Maasse wie vorher, unmittelbar an die Wandungen des Tiegels, also nach aussen, abgiebt.

Physik. Laborat. d. kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 1.

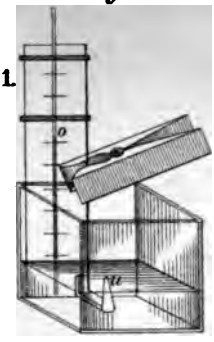


Fig. 2.

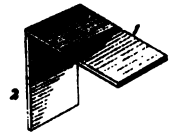


Fig. 13.

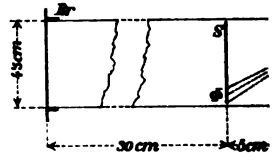


Fig. 5.

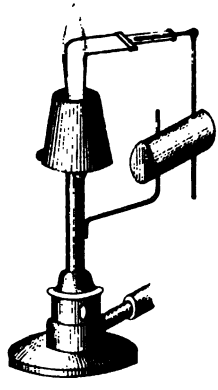


Fig. 3.

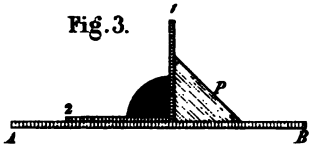


Fig. 4.

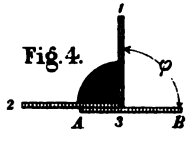


Fig.

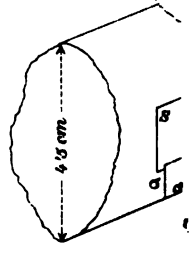


Fig. 6.

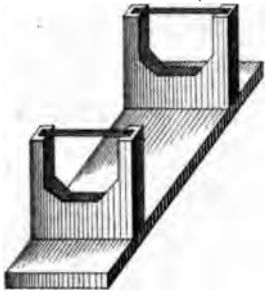
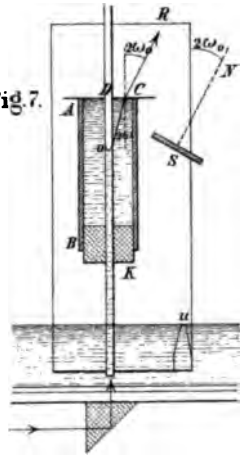


Fig. 7.



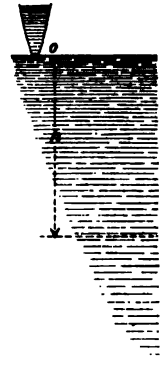


Fig. 9.

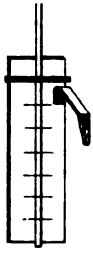


Fig. 8.

THE ASTOR LIBRARY
NY

Fig. 4.

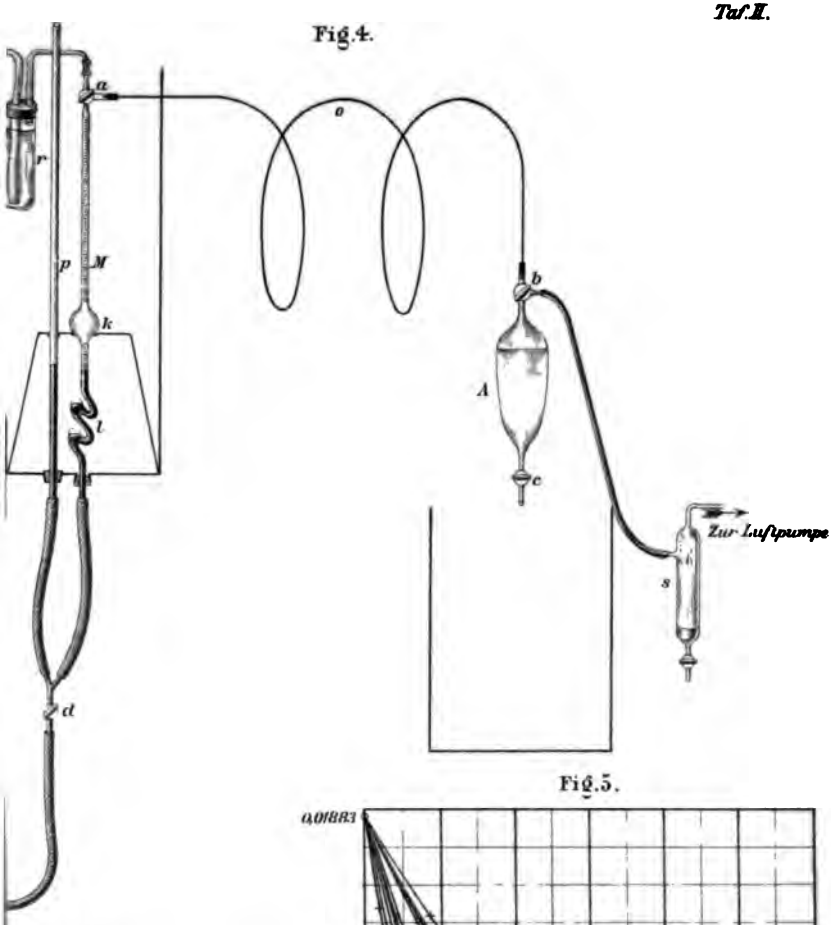


Fig. 5.

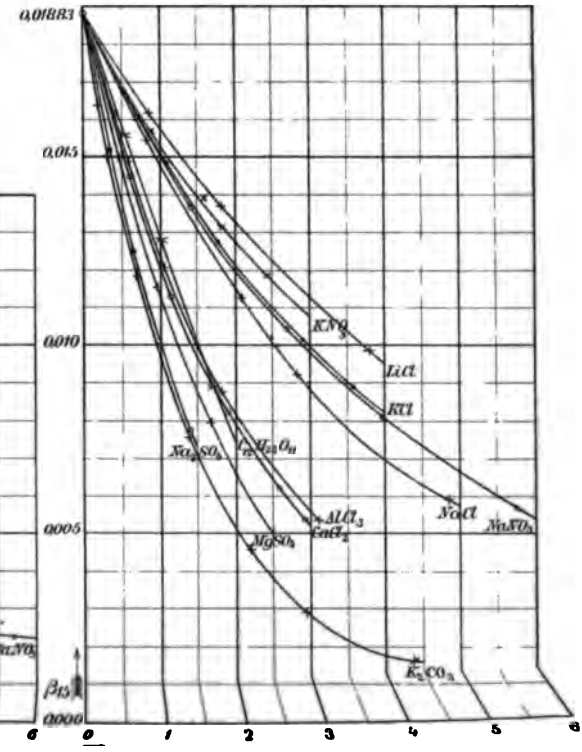
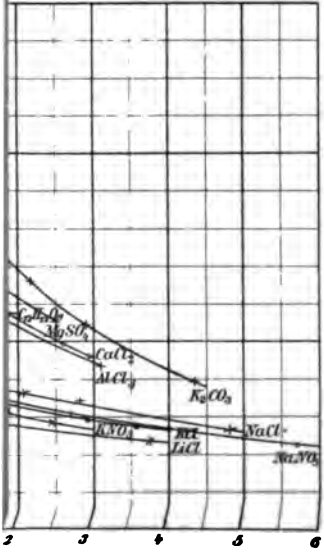
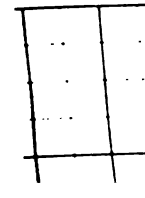


Fig. 6.



THE ASTOR LIBRARY
NY

Fig. 6.



Taf II.

Fig. 4.

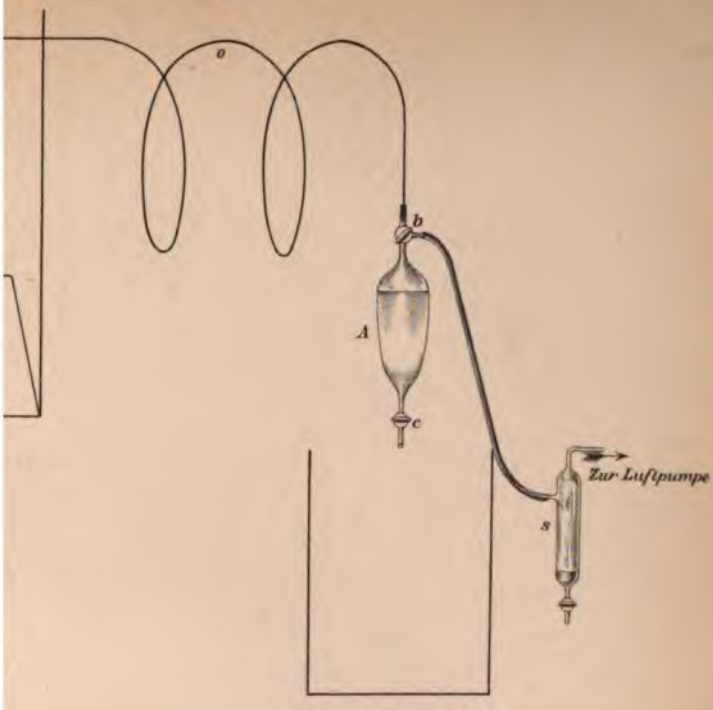
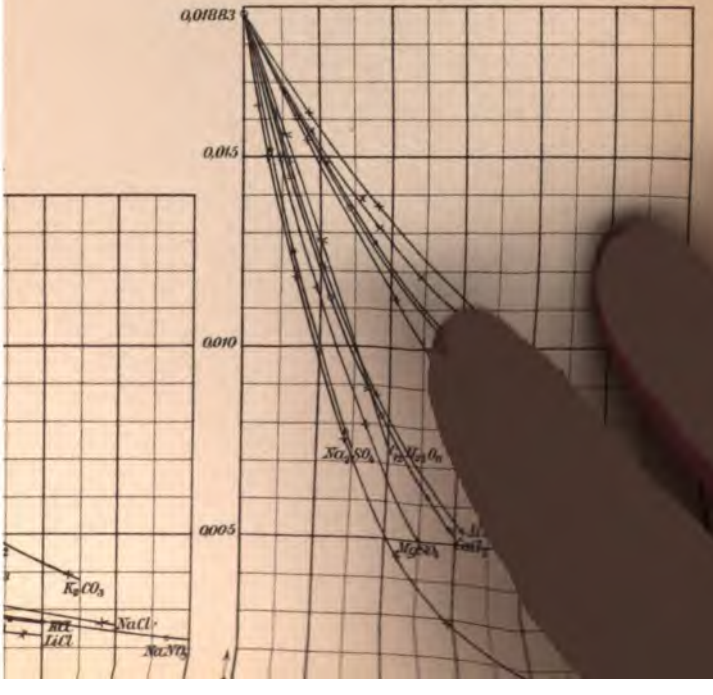


Fig. 5.



THE ASTOR LIBRARY
NY

Fig. 4.

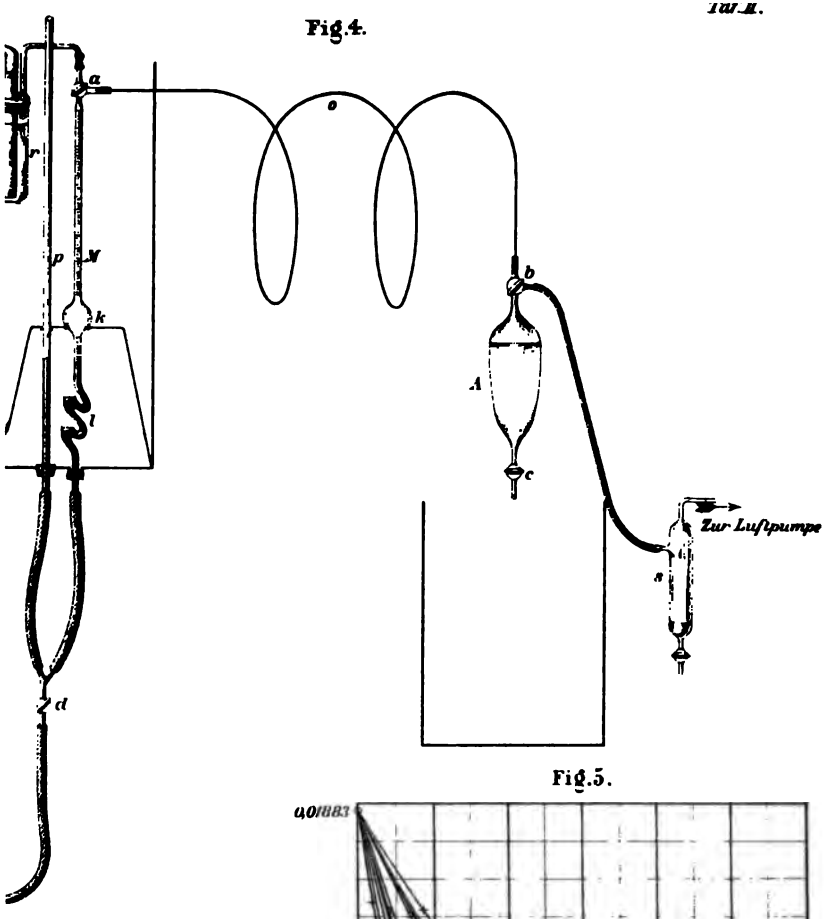


Fig. 5.

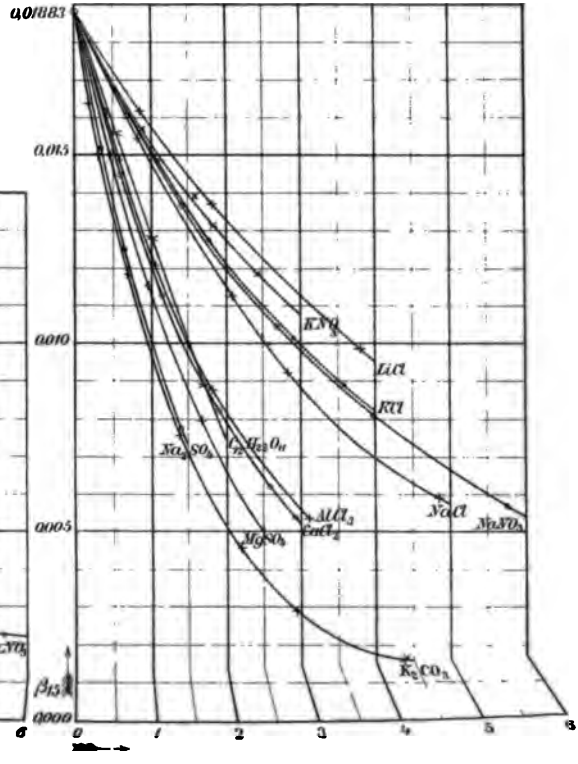
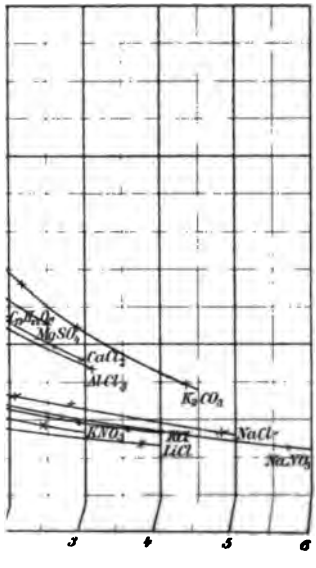
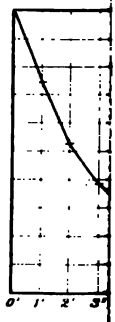


Fig. 6.



THE ASTOR LIBRARY NY



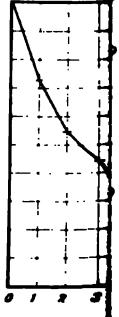


Fig. 11.

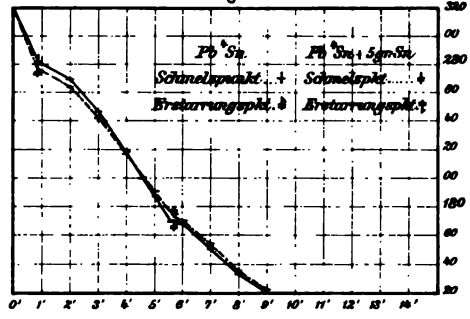


Fig. 12.

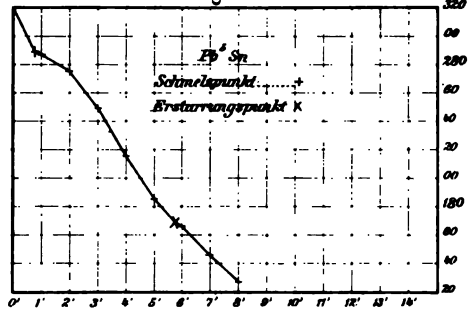
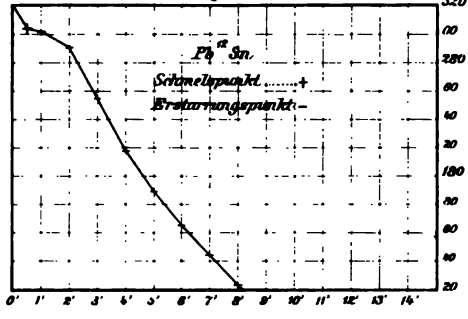


Fig. 13.



THE ASTOR LIBRARY
NY

Jahrg. 13. Nr. 1.

Verhandlungen
der
Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung vom 5. Januar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. du Bois-Reymond.

Hr. **A. Kundt** gedenkt des herben Verlustes, den die Gesellschaft durch den Tod ihres Mitgliedes

Heinrich Hertz

gestorben am 1. Januar 1894 zu Bonn

erlitten hat, und bittet die Anwesenden sich zu ehrendem Gedächtniss des Hingeschiedenen von ihren Sitzen zu erheben. [1])

Hr. **O. Lummer** sprach dann

1. nach gemeinsam mit Hrn. **E. Brodhun** angestellten Versuchen über die Prüfung der Siemens'schen Platin-Lichteinheit;
2. über die Herstellung der Violle-Lichteinheit auf electrischem Wege.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sollen an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Sitzung vom 19. Januar 1894.

Vorsitzender: Hr. E. du Bois-Reymond.

Hr. Prof. **George E. Hale,** Director of the Astronomical Observatory of the University of Chicago sprach (als Gast)

über die photographische Erforschung der Sonne.

The investigations were begun at the Kenwood Observatory, Chicago, in the spring of 1891. The ultraviolet spectrum

1) Siehe weiter unten S. 9.

of the solar chromosphere and prominences, which had not previously been studied, was photographed, and found to contain a large number of bright lines. Among these the *H* and *K* lines of calcium were found to be most prominent. Indeed, they are the most intepse lines in the whole spectrum of the chromosphere and prominences. The hydrogen lines of Balmer's series were also clearly shown in the photographs, and their wave-lengths agree closely with the calculated values.

The question of photographing the forms of prominences was next taken up, and an instrument — named the "spectroheliograph" — was devined for this purpose. It is a large spectroscope provided with two movable slits — one at the focus of the collimator, the other at the focus of the observing telescope. The slits are connected by a system of levers with a clepsydra, so that they can be made to move in the focal planes at a uniform speed. The *K* line in the spectrum (formed by a grating or reflecting prism) is made to pass through the second slit, and fall upon a photographic plate. The relative motion of the slits is such that the *K* line constantly falls upon the second slit while the first slit moves across the image of the sun (the spectroheliograph is attached to a refracting telescope of 12 inches aperture and 18 feet focal length). In this way monochromatic images of the solar chromosphere and prominences are secured, the direct light of the photosphere being excluded from the spectroheliograph by means of a circular metallic disc.

It was soon discovered that the *H* and *K* lines are reversed, not only in prominences, but on the solar disc as well, particularly in the faculae. The same means used in photographing prominences thus applies also to the faculae; in this case the diaphragm is removed, and the time of exposure considerably reduced, on account of the brightness of the solar disc. By means of a double exposure a photograph showing the faculae, spots, chromosphere and prominences can be obtained on a single plate. In visual observations and ordinary photographs of the sun the faculae are not seen in the brighter portions of the disc. In monochromatic photographs they are equally well shown at the center and at the limb.

The following is a brief summary of some of the results so far obtained: calcium is equally important with hydrogen as a constituent of all solar prominences. In spite of its high molecular weight it rises higher above the sun's limb than hydrogen itself. *K* seems to be invariably stronger than *H*, and extends farther from the limb. Prominences seem to have the same general form in both lines, but the form of a prominence photographed with the *F* line differs distinctly from that obtained with the *K* line. Thus the hydrogen and calcium vapor do not appear to be uniformly distributed in prominences. Both *H* and *K* are often doubly reversed (narrow dark lines running down the center of the bright lines) in the chromosphere, and sometimes in the base of bright prominences. The ultra-violet radiation of certain prominences has been strong enough to allow all known members of the Balmer series of hydrogen lines to be photographed. Hitherto the most refrangible members of the series have been known only in certain white stars. No prominence has yet been found to show the *H* and *K* lines without some of the less refrangible members of the hydrogen series. Eruptive prominences frequently give many metallic lines and rarely a continuous spectrum in the ultra-violet. Up to the present time 74 bright lines have been photographed in this region. *H* and *K* are doubly reversed on many parts of the solar disc. Most of these regions of reversal seem to correspond in form and position with the faculae. The more refrangible hydrogen lines do not seem to be reversed in faculae. In spots *H* and *K* are doubly reversed in the penumbra, but the dark central line sometimes disappears over the umbra, where the reversals are usually narrower.

By the aid of the spectroheliograph over 3000 photographs of the solar disc and circumference have been obtained. These are in process of reduction. [1])

---

1) For various papers on the subject see „Astronomy and Astro-Physics", 1892 and 1893.

Hr. **F. Neesen** legte folgende Mittheilung von Hrn. VAN AUBEL in Brüssel über ein Verfahren

Aluminium mit anderen Metallen zu bedecken

vor, welche Verfasser aus Anlass des Vortrages vom 1. December 1893 über den gleichen Gegenstand eingesandt hat.

Monsieur le Prof. NEESEN a fait connaître à la Séance du 1er décembre 1893, une méthode pour recouvrir l'aluminium d'autres métaux. [1]) Il y a deux ans, j'ai été amené par une question de physique à résoudre le même problème.

Le procédé suivant qui m'a servi peut rendre des services dans plusieurs recherches scientifiques.

C'est à ce titre que je crois intéressant de le faire connaître à la Société de physique, sans toutefois en revendiquer la priorité.

La méthode ne saurait être utilisée dans l'industrie, car le dépot métallique peut être enlevé lorsqu'on plie un peu la plaque d'aluminium sur laquelle il a été déposé. On commence par nettoyer l'aluminium avec un peu de benzine; ensuite on le recouvre d'une très mince couche de cuivre à peine visible.

A cet effet, on se sert d'une solution de sulfate de cuivre dans l'eau. On peut ajouter quelques gouttes d'acide nitrique (pas sulfurique) à la solution. L'électrolyse se fait évidemment en se servant de l'objet en aluminium comme électrode négative, l'électrode positive étant constituée par une lame de cuivre ou de platine.

Tout autre sel de cuivre ne conviendrait pas.

Lorsqu'une couche très mince de cuivre est déposée sur l'aluminium, on effectue le nickelage, l'argenture, la dorure, etc, par galvanoplastie en employant les solutions habituelles.

Hr. **R. Börnstein** berichtigt einen störenden Druckfehler in der gemeinsam mit Hrn. LANDOLT von ihm kürzlich heraus-

---

1) Voir également La Lumière électrique, no. du 20 août 1892, p. 377, et no. du 19 août 1893, p. 347.

gegebenen zweiten Auflage der „Physikalisch-chemischen Tabellen“. Daselbst ist auf Seite 538 unter der Ueberschrift „die electrischen Maasseinheiten“ angegeben, die ein Ohm darstellende Quecksilbersäule habe bei 0° und 106,3 cm Länge eine Masse von 14,552 g. Statt dieser letzteren Zahl muss es heissen: 14,452 g.

Sitzung vom 2. Februar 1894.

Vorsitzender: Hr. A. Kundt.

Hr. **E. Goldstein** sprach

über einige Arten Kathodenstrahlen.

Der Vortragende unterscheidet im Kathodenlicht inducirter Entladungen mindestens fünf Strahlungen resp. Lichtarten, die einander durchdringen, und gibt in Erweiterung früher von ihm veröffentlichter Resultate eine vergleichende Uebersicht über die hauptsächlichsten Eigenschaften der verschiedenen Strahlungen. Von den drei sogenannten Schichten des Kathodenlichtes in verdünnten Gasen enthält die erste zunächst eine geradlinige Strahlung von sehr enger Apertur; die Strahlen sind auch durch sehr starke magnetische Kräfte nicht deformirbar und erleiden in der Nähe einer zweiten Kathode keine Deflexion; ihre Fähigkeit, Phosphorescenzlicht oder Erwärmung bestrahlter Flächen hervorzurufen, ist verschwindend gering. Bei einer gewöhnlichen, undurchbrochenen Kathode breiten sich diese Strahlen nach der Normalen der Kathode oder in geringer Divergenz davon aus; bei durchbrochenen Flächen pflanzen sich die Strahlen auch durch die Oeffnungen der Kathode hindurch in den an der zweiten Fläche der Kathode gelegenen Raum fort. Trennt dabei die Kathode den Gefässraum in zwei Theile, die nur durch die Oeffnungen der Kathode mit einander communiciren, und von denen einer die Anode enthält, so treten die magnetisch nicht afficirbaren Strahlen (bei geeigneter Grösse der Oeffnungen) an der von der Anode abgekehrten Seite der Kathode allein, ohne die gewöhnlichen Kathodenstrahlen auf; in um so grösserer Länge,

je geringer die Gasdichte ist. Bei zahlreichen Gasen sind Farbe und Spectrum dieser Strahlen von denen der gewöhnlich untersuchten Theile des Kathodenlichtes verschieden. — Die aus den Oeffnungen der Kathode hervortretenden schmalen Bündel dieser Strahlen sind umhüllt von einer dicken nebeligen, vielfach anders gefärbten Lichtmasse, die ebenfalls in der ersten Schicht des Kathodenlichtes vertreten ist. Sie besteht gleichfalls aus geradlinigen Strahlen, die aber von jedem strahlenden Theilchen nicht nur nach der Normale, sondern nach allen Richtungen im Raume ausgehen. Der Magnet hat auch auf diese Strahlen keinen bisher erkennbaren Einfluss, Phosphorescenz- und Wärmewirkungen derselben waren noch nicht zu constatiren. — An der nach der Anode gekehrten Seite der Kathode, und überhaupt auch bei gewöhnlichen Kathoden, an denen das Kathodenlicht auf beiden Seiten mit dem gewohnten Aussehen auftritt, reichen die erwähnten beiden Strahlungen, welche die erste Schicht des Kathodenlichtes bilden, bei hinreichender Gasverdünnung nicht blos bis dahin, wohin die unmittelbare Betrachtung die Grenze der ersten Schicht versetzt, sondern sie können auf weite Strecken in die übrigen Theile des Kathodenlichtes eindringen. Drängt man durch einen Magneten die letzteren Theile zusammen, so erkennt man die weite Ausdehnung der durch den Magneten in ihrer Ausbreitung nicht afficirten, vorher mit dem übrigen Kathodenlicht gemischten und von ihm überglänzten Strahlen der ersten Schicht. —

Auch die Strahlen der zweiten Schicht reichen nicht blos bis dahin, wohin das Auge sie in dem fälschlich so genannten „dark space“ unter gewöhnlichen Umständen verfolgen kann, sondern sie durchdringen die sogenannte dritte Schicht in deren ganzer Dicke. Nicht dem Licht der dritten Schicht, wie man früher glaubte, kommen die als hauptsächlichste Charaktere des Kathodenlichtes gewöhnlich beschriebenen Wirkungen zu, sondern den Strahlen der zweiten Schicht, welche die dritte durchdringen. Dahin gehören z. B. die starken Phosphorescenz- und Wärmewirkungen, die Schatten im Phosphorescenzlicht und in dem direct wahrnehmbaren Leuchten des Gases etc. Die zweite Schicht breitet sich geradlinig aus, das Licht der dritten Schicht erfüllt Räume, die von

der Kathode aus nicht mehr geradlinig erreichbar sind und kann um eine Biegung des Entladungsgefässes herumgehen. Eine ausführlichere Darlegung dieser Verhältnisse kommt demnächst in den Annalen zum Abdruck. —

Die Strahlen der zweiten Schicht sind nach den Normalen der Kathodenflächen oder relativ wenig davon abweichend gerichtet. Bei sphärisch-concaven Kathoden von bestimmtem, z. B. polygonalem Umriss entsteht daher durch die Phosphorescenzwirkung der sich nahe dem Krümmungsmittelpunkt kreuzenden und dann wieder divergirenden Strahlen auf der Gefässwand ein umgekehrtes Abbild der Kathodenfigur. Der Vortragende hat aber früher (Wied. Ann. Bd. 15 S. 254) auch gezeigt, dass polygonale Kathoden, concave sowohl wie andere, im Phosphorescenzlicht der Wandung ausserdem noch Figuren von sternförmiger Gestalt erzeugen, bei denen je ein Sternarm einer Polygonseite entspricht, und die stets grösser sind als die Kathode. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass diese Sternfiguren abermals durch ein besonderes Strahlensystem erzeugt werden. Die Strahlen dieses Systems sind stets, auch bei stark concaven Kathoden, divergent gegen die Axe der Kathode, kreuzen sich also nicht mit den Strahlen der gegenüberliegenden Kathodenhälfte. Von den Strahlen der zweiten Schicht unterscheiden sie sich ausserdem dadurch, dass sie kein wahrnehmbares Leuchten des Gases veranlassen; ihre Eigenschaften konnten bisher nur vermöge ihrer starken Phosphorescenzwirkungen untersucht werden. Sie sind dem Magneten wie die Strahlen der zweiten Schicht unterworfen und werden in der Nähe einer zweiten Kathode deflectirt. — Im Anschluss an diese Mittheilungen über die Structur des Kathodenlichtes führte der Vortragende noch aus, dass auch im secundären negativen Lichte und im positiven Licht mindestens zwei einander durchdringende Lichtarten zu unterscheiden seien, und zwar entspricht die eine in ihren Eigenschaften den Strahlen der zweiten Schicht, die andere der dritten Schicht des Kathodenlichtes. —

Obwohl das secundäre negative Licht in zahlreichen charakteristischen Eigenschaften mit Theilen des Kathodenlichtes übereinstimmt, zeigt es doch meist von dem letzteren abweichende Färbungen, und es fehlt der äussere Anschein der

Schichtung. Auch die Uebereinstimmung in der Farbe und die Sonderung in scheinbare Schichten aber findet statt bei den Strahlen, die der Vortragende als künstliche Kathodenstrahlen bezeichnet. Dieselben entstehen bei einer Anordnung, welche dem zur Isolirung der Strahlen der ersten Schicht gebrauchten Arrangement äusserlich ähnlich ist. Man trennt den Entladungsraum durch ein metallisches Diaphragma in zwei Theile, welche durch relativ enge Oeffnungen des Diaphragmas communiciren. Die Electroden befinden sich aber zu beiden Seiten des Diaphragmas, beliebig weit von ihm entfernt. Dann treten bei geeigneter Gasverdünnung aus den Oeffnungen an der nach der Anode gekehrten Seite des Diaphragmas helle, dünne, geradlinige Strahlenbündel heraus, die von dem gewöhnlichen Kathodenlichte durch den unmittelbaren Augenschein nicht mehr zu unterscheiden sind. Es sind eigentlich Bündel von secundärem negativem Licht, die aber Modificationen erfahren haben, durch die sie den Kathodenstrahlen noch ähnlicher geworden sind. Neben einem Theil der Entladung, der durch die Oeffnungen geht und das secundäre negative Licht bildet, geht nämlich ein anderer Theil durch die Metallsubstanz und veranlasst, dass die nach der Anode gekehrte Fläche des Diaphragmas eine Kathode wird. Das Entladungslicht dieser Kathode zeigt die gewöhnlichen drei sogenannten Schichten, wenn auch in um so geringerer Lichtstärke, je grösser die Summe der Oeffnungen im Verhältniss zur Grösse der Metallfläche ist. In dem Raume nun, welcher von der Oberfläche einer Kathode bis zum Beginn der dritten Schicht reicht, erfahren hindurchtretende Strahlen von secundärem negativem Licht, auch gewöhnliche Kathodenstrahlen, besondere Einwirkungen. Für die secundären negativen Strahlen gehört zu diesen Einwirkungen die Assimilirung in Farbe und scheinbarer Schichtbildung. Eine nähere Darlegung dieser Verhältnisse muss vorbehalten bleiben. — Die künstlichen Kathodenstrahlen sind, abgesehen von dem Interesse, welches ihre sonstigen Eigenschaften bieten, vielfach von Bedeutung für die Technik des Experiments, dadurch, dass sie gestatten, Strahlenbündel von beliebiger Querschnittform und grosser Helligkeit herzustellen, z. B. breite ebene Strahlenbänder, wenn die Oeffnungen des Diaphragmas

geradlinige Schlitze sind. Verlaufen die Schlitze krummlinig, so haben die Strahlenbänder ganz entsprechenden Querschnitt. —

Der Vortragende demonstrirte das Verhalten der verschiedenen Strahlenarten an zahlreichen evacuirten Entladungsgefässen.

Sitzung vom 16. Februar 1894.

Vorsitzender: Hr. H. von Helmholtz.

Hr. **M. Planck** hielt folgende

Gedächtnissrede auf Heinrich Hertz.

Das junge Jahr hat mit einem Trauerfall begonnen, dessen erschütternde Tragik mit elementarer Gewalt bis weit über die Kreise der physikalischen Wissenschaft hinaus gedrungen ist. Noch an der Schwelle des reiferen Mannesalters ist Heinrich Hertz mitten aus rastloser Arbeit und grossen Plänen heraus, nach einem von fast beispiellosen Erfolgen gekrönten Wirken, einer heimtückischen Krankheit zum Opfer gefallen und mit ihm einer der Führer unserer Wissenschaft, ein Stolz und eine Hoffnung der Nation, zu Grabe getragen worden.

Die physikalische Gesellschaft trauert nicht blos um den Gelehrten, sie besitzt an ihm nähere Rechte persönlicher Art. Oft hat er an dieser Stelle das Wort ergriffen, oft auf den Gang unserer Debatten klärend und anregend eingewirkt, kaum eine Arbeit erschien von ihm während seiner hiesigen Periode, ohne dass er sie vorher hier in engerem Kreise besprochen hätte, und auch nachdem er Berlin dauernd verlassen, ist er als auswärtiges Mitglied der Gesellschaft treu geblieben. Der Schlichtheit und Geradheit seines äusseren Auftretens entspricht sein ganzer Lebensgang. Geboren am 22. Februar 1857 in Hamburg als der älteste Sohn des damaligen Rechtsanwaltes, jetzigen Senators und Chefs der Justizverwaltung, empfing Heinrich Rudolf Hertz, nach der in Hamburg üblichen Sitte seinen ersten Unterricht in einer Privatbürgerschule, trat dann aber später in die Prima der Hamburger Gelehrtenschule, des Johanneums, ein. Schon als Knabe zeigte er neben einem

erstaunlichen Gedächtniss vielseitige Anlagen, namentlich nach der naturwissenschaftlichen und technischen Seite hin. Eine Lieblingsbeschäftigung war ihm, an der Hobelbank oder der Drehbank zu arbeiten, wo er sich allerlei Instrumente zum Privatgebrauch anfertigte, so z. B. ein vollständiges Spectroskop. Daneben zeichnete und malte er gern, trieb auch etwas Botanik. Sehr bald warf er sich, wie wohl jeder selbstständig aufstrebende Jünger der exacten Forschung, auf die höchsten Probleme der Astronomie, Physik und Mathematik, worin er natürlich seinen Mitschülern weit voraus war. Aber auch auf anderen Gebieten, namentlich dem der Sprachwissenschaften, war ausgesprochenes Talent und auch Neigung vorhanden. Seinen klassischen Studien oblag er mit grossem Eifer, er konnte noch in späteren Jahren Seiten lang aus dem Homer oder aus den griechischen Tragikern frei recitiren. Ja, im Sanskrit und im Arabischen, das er in seinem Wissensdurst auch zu erlernen begonnen, brachte er es schliesslich so weit, dass sein Privatlehrer dem Vater ernstlich zuredete, ihn Sprachwissenschaften studiren zu lassen, er werde gewiss in diesem Fache einmal Hervorragendes leisten. Doch mit allen diesen Daten wäre seine Persönlichkeit nur halb geschildert, wollte man nicht gleich die andere Seite, das ganz besonders lebhaft ausgesprochene Pflichtgefühl, hinzufügen, das unseren Hertz von Kindheit auf auszeichnete, und in dessen Vereinigung mit seinen hohen geistigen Anlagen, gewürzt durch eine Gabeglücklichen Humors, eine nothwendige Vorbedingung für die Ausgestaltung seines späteren Lebens zu suchen ist.

Als er Ostern 1875 das Gymnasium mit dem Zeugniss der Reife verlassen hatte, ging er zunächst, in der Absicht, sich dem Ingenieurfach zu widmen, nach Frankfurt a. M., wo er als Volontär beim städtischen Bauamt am Bau der neuen Mainbrücke arbeitete, studirte dann ein Semester am Polytechnikum zu Dresden und diente hierauf in Berlin sein Einjährig-Freiwilligen-Jahr im Eisenbahnregiment ab. Im Herbst 1877 konnte er seine Studien fortsetzen und zwar zunächst in München. Hier war es, wo er durch den Uebertritt zur Universität sich endgültig für die reine Wissenschaft entschied; nicht, als ob es ihm vorher an hinreichender Neigung

dazu gefehlt hätte — aus derselben hat er zu keiner Zeit ein Hehl gemacht —, sondern weil er früher, noch nicht im Besitze des gehörigen Ueberblicks, seine Fähigkeiten in dieser Richtung unterschätzt hatte.

Die letzten, fruchtbringendsten Jahre seiner Studienzeit brachte er in Berlin zu. Hier hat in erster Linie Hermann von Helmholtz, in zweiter Gustav Kirchhoff durch Beispiel und Lehre eine nachhaltige, bis ins einzelne gehende Wirkung auf sein wissenschaftliches Denken ausgeübt, wofür er diesen Männern zeitlebens eine überaus warme Anhänglichkeit entgegenbrachte. Seine erste grössere Arbeit, die er in diesem, damals neu erbauten Institut ausführte, wurde angeregt durch eine von der philosophischen Facultät für das Jahr 1879 gestellte Preisaufgabe und nach ihrer Vollendung auch mit dem Preise gekrönt. Sie betraf die experimentelle Untersuchung einer etwaigen lebendigen Kraft der im galvanischen Strom bewegten Electricitätsmassen. Eignet man sich die Anschauung von Wilhelm Weber an, dass im electrischen Strom zwei feine aber doch träge Fluida, die positive und die negative Electricität, mit gleich grosser Geschwindigkeit und gleicher Dichte nach entgegengesetzten Richtungen fliessen, so ergiebt die lebendige Kraft dieser Bewegung für jeden Strom einen Ausdruck, welcher als Zusatzglied zu der electrokinetischen Energie, die durch das Eigenpotential bestimmt wird, hinzutritt und daher denselben Effect hat, als ob der aus jenem Potential zu berechnende Selbstinductionscoefficient um ein constantes Glied vergrössert wäre. Hertz gelang es nun, durch die Messung der Extraströme, die in zwei dicht nebeneinanderhinlaufenden Drähten auftreten, wenn sie einmal in gleichem, einmal in entgegengesetztem Sinne vom primären Strom durchflossen werden, den Nachweis zu führen, dass die fragliche lebendige Kraft der bewegten Electricitäten, falls sie überhaupt von Null verschieden ist, jedenfalls kleiner sein muss, als eine bestimmte angegebene sehr kleine Grösse. Allerdings musste er vorläufig diesen Satz noch mit dem Vorbehalte versehen, dass die Dichte der electrischen Fluida nicht gerade proportional ist der specifischen Leitungsfähigkeit des benutzten metallischen Leiters. Denn seine Versuchsanordnung (Wheatstone'sche Brücke) war so gewählt, dass, wenn gerade dieses

specielle Gesetz gelten würde, eine etwaige Trägheit der bewegten Electricität sich in den Messungen gar nicht hätte geltend machen können. Er behielt deshalb den Gegenstand noch weiter im Auge und konnte in der That bald darauf durch Benutzung einer vortheilhafteren Methode nicht nur diese Beschränkung aufheben, sondern jene obere Grenze noch erheblich herabdrücken. Er liess nämlich eine horizontale Metallplatte um eine verticale Axe rotiren und einen constanten Strom in zwei festen Punkten ein- und austreten. Besässe nun die strömende Electricität die geringste Trägheit, so müsste dieselbe in einer seitlichen Verschiebung der Stromlinien zum Ausdruck kommen. Eine solche konnte aber nicht nachgewiesen werden. Von der Kleinheit der jetzt gefundenen Grenze macht man sich eine Vorstellung, wenn man die Verhältnisse in einem Electrolyten zum Vergleich nimmt. Hier ist der electrische Strom mit dem Transport von Materie verbunden, die Geschwindigkeit der Ionen ist allerdings sehr klein, und ihre lebendige Kraft, als proportional den bewegten Massen und dem Quadrate ihrer Geschwindigkeit, ebenfalls; und dennoch ist diese leicht berechenbare lebendige Kraft noch sehr gross gegen die der Electricität selber, sodass die Trägheit der Electricität gegen die der Ionen jedenfalls zu vernachlässigen ist.

Im März 1880 promovirte Hertz mit einer theoretischen Dissertation über die Induction in rotirenden leitenden Kugeln oder Hohlkugeln zwischen Magneten. Er löste die aus der Neumann'schen Theorie abgeleiteten Differentialgleichungen des Problems mittelst Zerlegung des inducirenden Potentials nach Kugelfunctionen. Bei geringen Drehgeschwindigkeiten kann von der Selbstinduction ganz abgesehen werden; bei grossen Drehgeschwindigkeiten wird die Selbstinduction aber so stark, dass die Strömung in den inneren Schichten ganz verschwindet und sich auf die oberflächlichen Theile des Leiters zurückzieht. — Gewissermaassen als Seitenstück zu dieser Arbeit erscheint die bald darauf von ihm, damals schon Assistent am physikalischen Institut, publicirte, ebenfalls wesentlich theoretische Untersuchung der Vertheilung der Electricität auf der Oberfläche bewegter Leiter, namentlich rotirender Kugeln. Hier erfolgt die Drehung nicht im magnetischen, sondern im

electrostatischen Felde. Die resultirenden Erscheinungen sind im wesentlichen bedingt durch das Verhältniss des electrostatisch gemessenen specifischen Widerstandes des Leiters zur Umdrehungszeit (bekanntlich eine reine Zahl). Beide Grenzfälle werden in der Natur verwirklicht. Bei Metallen ist der Widerstand unendlich klein, bei guten Isolatoren unendlich gross gegen die Umdrehungszeit. In diesen beiden speciellen Fällen kann keine Dämpfung der Drehung eintreten: im ersten, weil das Potential innerhalb des Metalls immer constant ist und die Ströme daher keine merkliche Spannung besitzen, im zweiten, weil gar kein Strom zu Stande kommt. Im allgemeinen aber wird Dämpfung stattfinden, weil dadurch, dass die Electricität im Leiter immer neuen Anordnungen zustrebt, Ströme bedingt werden, die JOULE'sche Wärme erzeugen. Er liess daher eine horizontale Nadel, die an den Enden horizontale Messingplättchen trug, horizontale Torsionsschwingungen dicht über einer schlecht leitenden horizontalen Glasplatte ausführen und erhielt in der That eine sehr merkliche Vergrösserung der Dämpfung in dem Momente, wo er die Plättchen electrostatisch lud.

Weniger positive Resultate ergab eine Arbeit, die HERTZ bald darauf über die Verdunstung von Quecksilber im leeren Raum ausführte. Er liess erhitztes Quecksilber durch ein Vacuum überdestilliren in eine Vorlage von constanter tiefer Temperatur, etwa 0°. Es kam ihm darauf an, die Geschwindigkeit der Verdunstung als bestimmte Function der Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche und des Dampfdruckes hinzustellen. Die vollständige Durchführung dieser Absicht scheiterte aber an den complicirten Verhältnissen des Vorganges und der dadurch bedingten Schwierigkeit der Messungen, sowohl der Temperatur als auch des Druckes. Um nur eins zu erwähnen: er hatte anfangs vermuthet, der Druck des überdestillirenden Quecksilberdampfes sei im ganzen Raume gleich dem des gesättigten Dampfes an der kältesten Stelle des Raumes, also bei 0° — ein Resultat, das ja zweifellos dann gelten müsste, wenn der Druck überall der nämliche wäre. Aber die nähere Beobachtung lehrte, dass diese Voraussetzung auch nicht annähernd erfüllt ist. Ebenso zeigt die Temperatur in der Nähe der verdunstenden Fläche starke örtliche Veränderlich-

keit, entsprechend der dort stattfindenden Wärmeabsorption. Schliesslich begnügte er sich damit, bestimmte Grenzwerthe festzulegen, zwischen denen die wirklichen Erscheinungen sich abspielen. Doch hat er bei dieser Gelegenheit auch eine für die Quecksilberluftpumpe wichtige Berechnung der Spannkraft des gesättigten Quecksilberdampfes bei tieferen Temperaturen aus den allgemeinen Grundsätzen der Thermodynamik durchgeführt.

Um dieselbe Zeit wandte er sich auch Problemen der Elasticitätstheorie zu, zunächst mit einer Arbeit über die Berührung fester elastischer Körper. Er zeigte, dass die Theorie alle Bedingungen des Gleichgewichts in zwei aneinander gepressten elastischen Körpern, sowohl die Deformationen als auch die Spannungen, vollständig bestimmt, dass speciell die Berührungsfläche, eine kleine Fläche zweiten Grades, die von ihm sogenannte Druckfläche, begrenzt wird von einer Ellipse, deren Dimensionen wachsen wie die Kubikwurzel aus der Kraft, mit der die Körper gegeneinander drücken. Hieran schlossen sich ähnliche Arbeiten, von denen noch eine genannt werden möge, die eine Definition der Härte eines Körpers enthält. Es wird nämlich als Maass der Härte derjenige normale Druck vorgeschlagen, welcher im Mittelpunkt einer kreisförmigen Druckfläche des Körpers herrscht, wenn eben die Elasticitätsgrenze erreicht ist. Allerdings leidet diese Definition an derselben Unsicherheit, welche der Bestimmung einer Elasticitätsgrenze überhaupt anhaftet.

Nicht lange aber, so trieb es ihn wieder zu Experimenten auf seinem Lieblingsgebiet zurück, in dem er mit Recht noch den ergiebigsten Boden dafür vermuthete, diesmal über Entladungsvorgänge. Es war ihm eine eigenthümliche Erscheinung beim Ueberschlagen des Funkens durch mässig verdünnte trockene Luft aufgefallen, die sich indess bei näherer Untersuchung nur als die mechanische Fortschleuderung einer leuchtenden Gaswolke erwies. Ausführlicher untersuchte er die Vorgänge bei der Glimmentladung durch eine constante Batterie. Die erste Frage war die: Ist die Glimmentladung immer disruptiv, wie dies ja auch bei constanten Batterien für viele Fälle als unzweifelhaft festgestellt ist, oder ist sie manchmal auch streng continuirlich? Durch Anwendung immer feinerer Prüfungsmethoden konnte er schliesslich den Nachweis führen, dass es

Glimmentladungen gibt, die, wenn sie disruptiv sind, mindestens zwei Billionen Entladungsschläge in der Secunde liefern, sodass alle Gründe der Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, sie als vollkommen continuirlich anzusehen. Eine zweite Frage betrifft das Kathodenlicht: Bezeichnen die Kathodenstrahlen die Bahn des Stromes? hat überhaupt der Strom direct etwas mit den Kathodenstrahlen zu thun? und wenn nicht, wie verlaufen die Stromlinien, d. h. die Linien der eigentlichen Entladung? Der erste Theil der Frage, der durch die bekannte Wirkung eines Magneten auf die Kathodenstrahlen einigermaassen nahegelegt schien, musste nach allen verschiedenartigen Versuchen verneint werden, und nachdem sich ferner herausgestellt hatte, dass wohl ein Magnet auf die Kathodenstrahlen, nicht aber umgekehrt die Kathodenstrahlen auf einen Magnet wirken, konnte er die Lage der Stromlinien durch Absuchen des Entladungsfeldes mit einer kleinen Magnetnadel in speciellen Fällen feststellen. Dieselben wichen sichtlich von den Kathodenstrahlen ab, standen sogar stellenweise senkrecht darauf. Hiernach sind Stromlinien und Kathodenstrahlen von vornherein gänzlich unabhängig voneinander, und die Einwirkung eines Magneten auf die Kathodenstrahlen ist nicht dem HALL'schen Phänomen, sondern etwa der magnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zu vergleichen.

Zu erwähnen sind aus der Berliner Zeit schliesslich noch einige kleinere experimentelle Arbeiten, mit denen er sich gelegentlich beschäftigte, so die Construction eines Hygrometers, dessen Princip auf der Gewichtszunahme beruht, die Chlorcalcium durch Wasserdampfabsorption erfährt, ferner eines Electrodynamometers, welches die Intensität eines Wechselstromes durch die thermische Ausdehnung eines vom Strom durchflossenen Silberdrahtes mittelst einer Torsionsvorrichtung misst, und welches er zu seinen Versuchen über Glimmentladung benutzte, endlich eine Untersuchung über das Verhalten des Benzins als Isolator und als Rückstandsbildner. Mit Rücksicht auf die neuere Ansicht, dass die Rückstandsbildung einer Substanz immer auf mangelnde Homogenität im Innern zurückzuführen ist, kam es ihm darauf an, einen unzweifelhaft homogenen Körper ausfindig zu machen, der trotz-

dem Rückstandsbildung zeigt. Das käuflich reine Benzin, welches er zu diesem Zwecke für geeignet hielt, genügte diesen Anforderungen aber nicht; denn solange es einen merklichen Rückstand zeigte, erwies es sich als verunreinigt. Später im Strassburger Laboratorium von Leo Arons ausgeführte Versuche haben es bekanntlich höchst wahrscheinlich gemacht, dass die Rückstandsbildung im Innern einer Substanz in der That in allen Fällen von mangelnder Homogenität herrührt, nämlich von der örtlichen Veränderlichkeit des Verhältnisses zwischen Leitungsfähigkeit und Dielectricitätsconstante.

Eine jede der bis jetzt beschriebenen, in einem Zeitraum von 3 bis 4 Jahren vollendeten Arbeiten lässt, auch da, wo die gewonnenen Resultate dem dafür aufgewandten Scharfsinn und Fleiss nicht entsprechen, neben der enormen Arbeitskraft den Ideenreichthum und die gründliche Schulung, vor allem aber die besonnene Selbstkritik des Verfassers in vollem Lichte erkennen, sodass ihr Studium auch heute jedem jungen Physiker Anregung und Belehrung gewähren wird. Bemerkenswerth ist dabei, dass sich viele der hier von ihm erhaltenen Sätze in eine negative Form kleiden lassen: „es gibt keine lebendige Kraft der bewegten Electricität, die Glimmentladung ist nicht immer discontinuirlich, die Kathodenstrahlen bezeichnen nicht den Gang des Stromes“ etc. Es zeigt sich hieraus, dass es ihm zunächst durchaus nicht sowohl darauf ankam, durch Aufdeckung neuer, überraschender Thatsachen äussere Erfolge zu erringen — in vielen Fällen liessen sich sogar die Resultate, auf Grund früherer Erfahrungen, einigermaassen voraussehen —, sondern vielmehr darauf, sich selber durch allseitig einwurfsfreie und dabei doch möglichst weitführende Methoden die nöthige Klarheit und damit eine zweckmässige Vorstellung von dem Wesen der betreffenden Vorgänge zu verschaffen. Damit hängt zusammen, dass er sich nie mit der Aufstellung der einfachen Behauptungen begnügte, sondern stets durch Bestimmung von Grenzwerthen feststellte, bis zu welchem Grade die Behauptung durch seine nach den verschiedensten Richtungen hin mit aller nöthigen Musse variirten Versuche gerechtfertigt wurde, und gerade dies charakterisirt den wissenschaftlichen Experimentator. Es ist ja sehr viel bequemer und klingt sogar besser, einen Satz ohne Angabe

von Grenzen einfach als allgemein gültig hinzustellen, indem man sich die Verfügung über die Grenzen stillschweigend für spätere Eventualitäten vorbehält. Das hat HERTZ nie gethan, er hat sich nie gescheut, solche Grenzberechnungen anzustellen, die unter Umständen wegen der vielen in Betracht zu ziehenden verschiedenartigen Einflüsse sowohl physikalisch als auch mathematisch schwer durchzuführen sind und den ganzen Weitblick eines allseitig geschulten Physikers erfordern.

Im Jahre 1883 habilitirte sich HERTZ an der Universität Kiel und erhielt gleichzeitig einen Lehrauftrag für theoretische Physik. Hierdurch und infolge der weniger bequemen Gelegenheit zum Experimentiren wurde für eine Zeit lang sein Streben mehr in theoretische Bahnen gelenkt. Mochten es die stets wechselnden, dem Physiker unaufhörlich Probleme stellenden Eindrücke des schönen Kieler Hafens sein, auf dem er in einem heiteren Kreise gleichalteriger Collegen sich häufig dem Vergnügen der Spazierfahrten mit dem Dampf- oder Segelboot hingab, mochte ihn sein innerer Drang nach Einheit der Naturauffassung zur Anwendung der im Laboratorium gemachten Studien auf die grosse Natur reizen, jedenfalls begann er, sich um diese Zeit eifriger mit meteorologischen Studien zu beschäftigen. Schon früher hatte er einmal gelegentlich die flutherregende Wirkung der Gestirne untersucht, jetzt arbeitete er eine graphische Methode zur Bestimmung der adiabatischen Ausdehnung feuchter Luft aus. Man erhält offenbar hier zwei Arten von Curven, durch deren Aufzeichnung sich ein guter Ueberblick über die genannten Veränderungen gewinnen lässt: denn solange die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, erfolgt die adiabatische Ausdehnung nahezu wie bei einem vollkommenen Gase, auf einer Curve der ersten Art, bis zu dem Augenblick, wo Sättigung eintritt. Von da ab bleibt bei weiterer Ausdehnung die Luft immer gerade gesättigt, indem sich ein entsprechendes Quantum Dampf niederschlägt, dabei Wärme entwickelt und so eine Zustandsänderung bewirkt, die durch eine Curve der zweiten Art dargestellt wird.

Von Kiel aus veröffentlichte er auch die hauptsächlich schon in Berlin angestellten Studien über das Gleichgewicht einer

schwimmenden elastischen Platte, z. B. einer Eisscholle auf Wasser, die in ihrer Mitte ein Gewicht trägt — ein Problem, das in mehrfacher Beziehung Interesse darbietet. Die vollständige Lösung dieser Aufgabe auf Grund der allgemeinen Gleichungen der Elasticitätstheorie lehrt u. a. Folgendes: Ist die Platte unendlich ausgedehnt, so verursacht das Gewicht in der Mitte eine elastische Einsenkung, ringsherum ein Ansteigen, aber nicht ein allmähliches bis zum normalen Niveau, sondern merkwürdigerweise periodische Hebungen und Senkungen, deren Höhen allerdings nach aussen schnell abnehmen. Noch merkwürdiger ist, dass der durch die Höhlung bewirkte Auftrieb des Wassers immer gerade gleich dem belastenden Gewicht ist, unabhängig von der Dicke und dem specifischen Gewicht der Platte. Also eine grosse Eisscholle trägt jedes in ihrer Mitte befindliche Gewicht, wenn sie auch noch so dünn ist, sobald die Elasticitätsgrenze nicht überschritten wird, d. h. die Grenze der Tragfähigkeit wird nicht durch die Leichtigkeit, sondern durch die Festigkeit des Eises bedingt. Geradezu paradox klingen aber die Folgerungen, wenn man begrenzte Platten voraussetzt. Eine begrenzte Platte, die specifisch schwerer ist als Wasser, wird natürlich untersinken, wenn sie horizontal auf eine Wasserfläche gelegt wird. Belastet man sie aber hinlänglich in der Mitte, so wird sie vermöge der Einbiegung schwimmen, und zwar desto sicherer, je grösser die Last ist; wenn sie nur nicht durchbricht. Nimmt man die Last allmählich wieder fort, so wird die Schwimmfähigkeit immer geringer, und bei einer gewissen Grenze versinkt die Platte mit dem Reste der Last.

In dieser Weise ging er jeder einmal aufgeworfenen Frage nach bis zu ihrer vollständigen Erledigung. Mathematische Schwierigkeiten schreckten ihn dabei niemals ab, er pflegte das sogar principiell für unzulässig zu erklären. Ein physikalisches Problem muss eben zuerst durch Weglassung aller nebensächlichen Complicationen, die nur die mathematische Behandlung erschweren, auf seine reinste, einfachste Form gebracht werden. „Mathematisch geht alles“, sagte er, „wenn man es nur richtig anfasst“. Um das zu können, muss man freilich nicht nur Mathematiker, sondern auch Physiker sein. Brachte

ihn dann die Analyse auf ein Resultat, das ihm unerwartet war oder mit bestehenden Anschauungen in Widerspruch trat, so zögerte er keinen Augenblick, die logischen Consequenzen als die allein berechtigten anzuerkennen und die Anschauungen danach umzuformen. Anders, wenn das Resultat der Rechnung mit einer Thatsache in Conflict gerieth. HERTZ war die Ueberzeugung von der Uebereinstimmung der Gesetze der Natur mit denen der menschlichen Logik viel zu sehr Lebensbedürfniss geworden, als dass ein solcher Fall ihn nicht in das grösste Unbehagen versetzt hätte. Dann konnte es kommen, dass er sich Stunden lang ganz und gar von der Aussenwelt abschloss, ganz in seine Gedanken versunken, etwa ein Melodie pfeifend auf- und abging, bis endlich der Fehler gefunden und er wieder mit seinem Gewissen im Reinen war.

In derselben Zeit begann er auch wieder die Electrodynamik zu studiren, um dies Gebiet von da ab nicht mehr zu verlassen, zunächst mit einer Abhandlung über die Beziehungen zwischen den MAXWELL'schen Grundgleichungen und den Grundgleichungen der gegnerischen (d. h. der WEBER'schen und der NEUMANN'schen) Electrodynamik. Es ist dies eine theoretische Leistung ersten Ranges, die vollkommen ebenbürtig seinen späteren Arbeiten auf diesem Gebiete an die Seite zu stellen ist. Bis dahin war der Gegensatz der genannten Theorien immer nur in der Verschiedenheit ihrer Aussagen über das Verhalten ungeschlossener Ströme gesucht worden. HERTZ zeigte, dass man auch innerhalb des Gebietes der gleichförmigen geschlossenen Ströme einen Punkt auffinden kann, von dem aus eine Entscheidung möglich ist. Dieser Punkt ist der Satz von der Einheit der electrischen, sowie der der magnetischen Kraft. Wenn es nur eine einzige electrische Kraft gibt, wenn also die Kraft, mit der eine geriebene Ebonitstange ein electrisch geladenes Hollundermarkkügelchen anzieht oder abstösst, dieselbe ist wie die Kraft, mit der ein bewegter oder sonstwie veränderter Magnet in einem Leiter einen electrischen Strom inducirt, so muss derselbe Magnet auch ein geladenes Hollundermarkkügelchen in Bewegung setzen können; dann muss auch umgekehrt nach dem mechanischen Princip von Wirkung und Gegenwirkung

ein electrostatisch geladener Körper auf einen veränderten Magneten ponderomotorisch wirken, und dann muss schliesslich ein veränderter Magnet auf einen anderen veränderten Magneten, abgesehen von der gewöhnlichen magnetischen Wirkung, ponderomotorisch wirken mit einer electrischen Kraft, die von der relativen Bewegung der Magnete bez. von den Veränderungen ihrer Magnetismen abhängt. Nun kennt aber die auf Fernewirkungen aufgebaute Electrodynamik nur solche ponderomotorische Wirkungen zwischen Magneten, die von den Magnetismen selber abhängen, nicht aber von den zeitlichen Veränderungen, und es ergiebt sich also daraus, dass diese Theorie, von dem eingenommenen Standpunkte aus betrachtet, unvollständig ist. Die Hinzufügung des betreffenden Gliedes ergiebt eine bestimmte Correction, die allerdings nur sehr klein ist, da sie das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit im Nenner enthält. Dabei kann man aber nicht stehen bleiben. Aus einer Correction der ponderomotorischen Wirkungen ergiebt sich nach dem Princip der Erhaltung der Energie mit Nothwendigkeit eine Correction der Inductionswirkungen. Da aber die inducirenden Kräfte mit den ponderomotorischen wesensgleich sein sollen, so folgt wieder eine neue Correction der ponderomotorischen Wirkungen, und so geht der Schluss ins Unendliche weiter. Bringt man jedesmal die betreffende Correction wirklich an, so erhält man, wie ersichtlich, sowohl für die ponderomotorischen, als auch für die Inductionswirkungen electrischer wie magnetischer Art unendliche Reihen, die nach absteigenden geraden Potenzen der Lichtgeschwindigkeit fortschreiten und daher im allgemeinen convergiren. Das Merkwürdige nun ist, dass diese Reihen den von Maxwell für die electromagnetischen Störungen aufgestellten Differentialgleichungen, nach welchen sich diese Störungen mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen, genau Genüge leisten. Diese eigenthümliche Ableitung der Maxwell'schen Theorie aus der Annahme einer unvermittelten Fernewirkung ist natürlich nicht als ein Beweis dieser Theorie anzusehen, weil aus einer ungenauen Annahme kein genaues Resultat zu folgen braucht, aber die Betrachtung hat auch nur den Zweck, zu zeigen, dass die Annahme einer momentanen Fernewirkung, wenn sie auch für langsame Aenderungen eine grosse Annäherung ergiebt, in

Strenge unvereinbar ist mit dem durch seine Einfachheit plausibeln Satz von der Einheit der electrischen, sowie der der magnetischen Kraft, während die MAXWELL'sche Theorie diese Lücke nicht aufweist. Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass diese Erwägungen schon damals bei HERTZ ein erhebliches Gewicht zu Gunsten der MAXWELL'schen Theorie in die Schale warfen, wenn es ihm auch, wie wohl jedem deutschen Physiker, nicht leicht geworden sein mag, den Forderungen des Verstandes durch Aufgeben gewohnter Vorstellungen Genüge zu leisten. Um möglichst sicher zu gehen, hat er bekanntlich seine späteren Versuche einstweilen noch vom Standpunkt der von HELMHOLTZ entwickelten Theorie gedeutet, welche alle anderen Theorien als Specialfälle umfasst. — Ein kurz darauf erschienener Aufsatz lieferte einen kleinen Beitrag zu der damals umstrittenen Frage der Dimensionen der electrischen und magnetischen Grössen.

Trotz der in dieser Kieler theoretischen Periode erreichten Erfolge konnte es nicht fehlen, dass HERTZ sich je länger, je lebhafter zurücksehnte nach seiner Lieblingsbeschäftigung: dem Experiment. Er hatte sich in einem sonst unbenutzten Nebenraum seiner Wohnung mit primitiven Mitteln eine Art Laboratorium eingerichtet, und wollte sich eben auch daran machen, mit Erlaubniss und Unterstützung des Directors des Kieler physikalischen Instituts, GUSTAV KARSTEN, thermoelectrische Versuche anzustellen, als ihn ein ehrenvoller Ruf selber an die Spitze eines Instituts, am Polytechnikum in Karlsruhe, stellte, wohin er auch alsbald, im Frühjahr 1885, übersiedelte.

In Karlsruhe lernte er die liebenswürdige Tochter Elisabeth seines Collegen, des Geodäten DOLL, kennen und führte sie, die jetzt mit zwei unmündigen Töchtern um ihn trauert, bald darauf als Gattin heim. Nun brach für ihn die grosse Epoche seines Lebens an, bezeichnet durch die in eine Reihe von Abhandlungen zerfallende Arbeit über electrische Schwingungen, in welcher er die Natur zu Aeusserungen zwang, die vor ihm kein Mensch wahrgenommen hatte. Es könnte die Frage naheliegend erscheinen, wieviel Antheil an dem Gelingen dieses einzigen Werkes die Anlage und consequente Durchführung eines bewussten Planes, wieviel ein günstiges Zu-

sammentreffen äusserer unvorhergesehener Umstände gehabt habe. Allein abgesehen davon, dass der Versuch eines näheren Eindringens in das Geheimniss jener wundersamen Verkettung von Verdienst und Glück dem Neugierigen selber leicht schlecht bekommt, ist diese Frage hier auch schon deshalb zwecklos, weil sie, soweit sich überhaupt etwas Zuverlässiges darüber sagen lässt, ihre Beantwortung schon durch ihn selber erhalten hat in den Vorbemerkungen zu seinem Buche über die Ausbreitung der electrischen Kraft. Es geht daraus hervor, dass, wie wohl überall bei länger dauernden Unternehmungen, so auch hier, die äusseren Umstände manchmal in günstiger, ebenso oft aber auch in ungünstiger Weise den Fortgang des Werkes begleitet haben. Letzteres tritt z. B. hervor in den Störungen, welche die zu beobachtenden electrischen Schwingungen durch die umgebenden Körper des Beobachtungsraumes erlitten. Anfangs erwiesen sich diese Störungen der richtigen Deutung der Beobachtungen sehr hinderlich, höchst wahrscheinlich sind sie die Veranlassung geworden zu der einzigen Täuschung von wesentlicherem Belange, die Hertz in diesem zuerst von ihm betretenen Erscheinungsgebiet begegnet ist, nämlich zu der Annahme, dass die electrischen Wellen sich an Drähten langsamer fortpflanzen, als in freier Luft; später wurden dieselben Störungen freilich wieder ein Glück dadurch, dass sie Hertz auf den Gedanken der Erzeugung stehender Wellen durch Reflexion an einer Wand brachten, — eine Idee, die ihm in einem grösseren und freieren Beobachtungsraum vielleicht nicht so bald gekommen wäre. Während also die äusseren Umstände an sich genommen sich in ihren Wirkungen unregelmässig theils zu schwächen, theils zu verstärken scheinen, sodass ihre Summe weder einen negativen noch einen positiven, sondern den Werth Null ergiebt, ist es vielmehr der Intellect, der die Glieder dieser Summe einzeln sich dienstbar macht, der gewissermaassen jedem erst das zweckmässige Vorzeichen giebt, und dadurch dann allerdings ein merklich positives Ergebniss erzielt.

Zur Erschliessung des neuen Erscheinungsgebietes waren hauptsächlich zwei Bedingungen zu erfüllen: einmal die Herstellung von Schwingungen, die so schnell erfolgen, dass ihre Wellenlänge in der Luft bequem messbar wird — denn die

bis dahin als die schnellsten bekannten waren die von FEDDERSEN beobachteten, welche immer noch eine Wellenlänge in der Luft von der Grössenordnung eines Kilometers ergeben — und zweitens die Erfindung eines Instrumentes, das zur Analyse dieser Vorgänge dienen kann. Beide Aufgaben löste HERTZ in seiner Abhandlung über sehr schnelle electrische Schwingungen, die erste durch die Entdeckung, dass ein zwischen Kugeln überschlagender Entladungsfunke unter Umständen die sehr schnellen Eigenschwingungen des aus den Kugeln und etwaigen Nebenleitungen bestehenden Leitersystems anzuregen vermag — hierin war ihm, ohne dass er es damals wusste, 17 Jahre früher WILHELM v. BEZOLD ein Stück vorausgegangen — die zweite durch die Entdeckung, dass das Princip der Resonanz auch für diese electrischen Schwingungen verwendbar ist. Sein auf Resonanz abgestimmter secundärer Leiter wurde ihm somit das Instrument, mit dem er das Feld in der Umgebung des primären schwingenden Systems analysirte, und mit der Feststellung der Eigenschaften dieses Feldes war der Weg für alles Folgende im wesentlichen geebnet. Anfangs suchte er sich über die Complicirtheit dieser Eigenschaften dadurch Klarheit zu verschaffen, dass er eine besondere electrodynamische und eine besondere electrostatische Kraft annahm, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzen, später erkannte er, dass diese Trennung unnöthig und im allgemeinen sogar unmöglich ist, und dass man mit MAXWELL eine vollständige Erklärung aller beobachteten Vorgänge erhält, wenn man nicht mehr von electrostatischer und electrodynamischer, sondern einfach nur von electrischer Kraft spricht. Eine auffallende Nebenerscheinung, nämlich der Einfluss, den der primäre Funke auf das Zustandekommen des secundären hat, führte ihn für kurze Zeit auf einen Seitenweg. Es galt, vor weiteren Schritten das Wesen dieser Erscheinung aufzuhellen. Diese Arbeit, in echt FARADAY'schem Geist geschrieben, kann, für sich allein betrachtet, als das Muster der experimentellen Behandlung einer neuen Entdeckung angesehen werden. Nachdem er gefunden, dass es lediglich die ultravioletten Strahlen des primären Funkens sind, welche auf die Stelle des secundären Funkens einwirken, überliess er die weitere Verfolgung

dieser Erscheinungen anderen Kräften und schritt wieder auf dem Hauptwege vorwärts.

Uns Allen ist ja noch in frischer Erinnerung, wie nun von Arbeit zu Arbeit in rascher Aufeinanderfolge die Thatsachen sich häuften, die Erkenntniss wuchs. Wir hörten, dass die electrischen Vorgänge in Isolatoren auch electrodynamisch wirksam sind, dass electrodynamische Wellen, die sich in der Luft fortpflanzen, mit solchen, die sich an einem Drahte fortpflanzen, an verschiedenen Stellen in verschiedener Weise interferiren, dass also auch den Luftwellen jedenfalls keine unendliche Wellenlänge, d. h. keine unendliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit, zugeschrieben werden darf, wir vernahmen, dass man durch Reflexion electrischer Luftwellen an einer leitenden Wand stehende Wellen erhalten und so die Wellenlänge direct messen kann, dass endlich die electrischen Wellen sich ganz nach der Art der optischen Wellen fortpflanzen, den Gesetzen der Reflexion, der Polarisation, der Brechung folgen, dass es, kurz gesagt, gelungen sei, die Lichtwellen mit allen ihren physikalischen Attributen in millionenfacher Vergrösserung in der Natur darzustellen; und der Beweis dafür war geliefert worden durch winzige Fünkchen, die man zum Theil im Dunkeln mit der Lupe beobachten musste, um sie überhaupt wahrzunehmen! Welcher Naturforscher dächte nicht heute noch an das Gefühl bewundernden Staunens, das ihn bei der ersten Kunde von diesen Ereignissen überkommen, einmal über die unermessliche Erhabenheit der Natur, in deren Gesetzen es keinen Unterschied gibt zwischen Gross und Klein, dann aber auch über die gewaltige Abstractionstähigkeit des Menschengeistes, wie sie nur die schärfste Logik im Bunde mit echt künstlerischer Phantasie erzeugen kann.

Die deutschen Naturforscher haben Hertz ihren Dank dargebracht auf der Versammlung zu Heidelberg im Herbst 1889, wo er einen gemeinverständlichen Vortrag über die Beziehungen zwischen Licht und Electricität hielt. Er verglich darin die Maxwell'sche Theorie mit einer Brücke, die in kühnem Bogen die weite Kluft zwischen dem Gebiet der optischen und der electromagnetischen Erscheinungen, der molecularen und der kosmischen Wellenlängen, überspannt. Durch die schnellen electrischen Schwingungen sei, so führte er damals aus, in-

mitten dieser Kluft ein neuer fester Grund gewonnen worden, auf welchem sich nun ein sicher fundirter Pfeiler zur weiteren Stütze der Brücke erhebe. Seit jener Zeit ist dieser Pfeiler in vielseitiger gediegener Arbeit erhöht und verbreitert worden, fester und stolzer als je steht heute die Brücke da, schon dient sie nicht mehr, wie früher, blos vereinzelten kühnen Speculanten zu gelegentlichen Ausflügen, nein, sie vermag schon die schweren Lastwagen der exacten Forschung zu tragen, welche ihre Schätze unaufhörlich aus dem einen Gebiet in das andere überführt und dadurch beide bereichert.

Aber nicht allein die Naturforscher, die ganze gebildete Welt diesseits und jenseits des Oceans wandte diesen Versuchen ihr Interesse zu. Hertz' Name war bald in Aller Munde, Reden wurden über ihn gehalten, Aufsätze über ihn geschrieben, gelehrte Gesellschaften ernannten ihn zum Mitglied oder verliehen ihm Auszeichnungen, Fürsten wandten ihm ihre Gunst zu, — er aber blieb derselbe, der er war, einfach, gewissenhaft, ein treuer Freund seinen Freunden, ein ergebener und dankbarer Schüler seinen früheren Lehrern; nicht aus kluger Berechnung, sondern aus einer Gesinnung, in welcher höchste Geistes- mit reinster Herzensbildung gepaart ist. Seine Bescheidenheit war der Ausdruck seines natürlichen Wesens, er betrachtete seine Leistungen einfach als die nothwendige Bethätigung eines inneren Triebes, und von etwas Selbstverständlichem pflegt man ja kein Aufhebens zu machen. Kein Wunder, dass einer solchen Gesinnung gegenüber Missgunst und Verkleinerungssucht stets fern geblieben ist. Wenn in seinem äusseren Wesen diese Jahre des Erfolges vielleicht eine Veränderung hervorgebracht haben, so war es die Abnahme einer gewissen Zurückhaltung, die ihm, einer innerlich aristokratischen Natur, im Umgang mit Menschen eigen war, und die nun, entsprechend der vollendeten Reife, einem mehr entgegenkommenden Wohlwollen Platz machte. Herzerhebend und wahrhaft rührend war seine bei alledem kindliche Verehrung für seinen Lehrer Helmholtz, die er bei jeder Gelegenheit immer wieder an den Tag legte, mit einer Genugthuung, die deutlich erkennen liess, dass er es selber als Wohlthat empfand, seine Begeisterung für die Würde und für die Wahrhaftigkeit seiner Wissenschaft

in eine persönliche Form kleiden zu können. Ihr hat er auch noch während seines letzten Berliner Aufenthalts, bei der HELMHOLTZ-Feier im November 1891, als er auf dem Festbankett im Kaiserhof im Namen der Schüler sprach, beredten Ausdruck gegeben. Jedoch in wissenschaftlichen Fragen kannte er keine Rücksicht auf Persönlichkeiten, da gab es für ihn nur Thatsachen und Gründe, mochten sie kommen woher sie wollten. Der gelehrtesten wie der naivsten Bemerkung gegenüber, sofern sie ernst gemeint war, hatte er immer dasselbe sachliche Wohlwollen. Nur gegen eine leider nicht seltene, wenn auch bequem und schnell arbeitende Forschungsmethode konnte er scharf und intolerant werden: die Unklarheit.

Im Jahre 1889 wurde HERTZ auf den Lehrstuhl von CLAUSIUS nach Bonn berufen. Seine neue Stellung legte ihm zunächst Pflichten der verschiedensten Art auf. Im Bonner physikalischen Institut war eine durchgreifende Reorganisation nothwendig, die Räume mussten erweitert, neue Apparate angeschafft, die Arbeiten der Praktikanten neu geregelt werden. Von welchen Erfolgen seine praktische Thätigkeit dortselbst begleitet war, das bezeugen eine Reihe werthvoller Arbeiten, die in jener Zeit unter seiner Leitung aus dem Institut hervorgingen. Doch auch er selber fand inmitten seiner Lehrthätigkeit immer noch Zeit, sich der wissenschaftlichen Forschung zu widmen. Nachdem er schon früher durch besondere Versuche den directen Nachweis geführt hatte, dass seine electrischen Wellen, falls sie durch Drähte fortgeleitet werden, sich durchaus nicht innerhalb des Metalls, sondern ausschliesslich in der die Drähte umgebenden Luft fortpflanzen, konnte er später ausser den electromotorischen auch die mechanischen Wirkungen dieser Wellen zum Augenschein bringen. Eine weitere Untersuchung widmete er neuerdings den Kathodenstrahlen, für welche sich merkwürdigerweise dünne Metallschichten noch als durchlässig erwiesen, wenn sie Lichtstrahlen schon vollständig absorbirten, während andererseits durchsichtige Substanzen für die Kathodenstrahlen ganz undurchdringlich waren. Hauptsächlich aber beschäftigte er sich nun mit dem theoretischen Ausbau der MAXWELL'schen Theorie, wobei ihm ein Colleg, das er gleichzeitig über dasselbe Thema las, willkommene An-

regung gewährte. Sein Bestreben ging dahin, im Gegensatz zu MAXWELL's eigener Darstellung, von vornherein alle diejenigen Begriffe aus der Theorie zu entfernen, die für die erschöpfende Beschreibung der physikalischen Vorgänge nicht nothwendig sind, sondern nur zur Erleichterung der Vorstellung oder der Rechnung gedient haben. So behielt er im ganzen nur zwei Variable übrig: die electrische Kraft und die magnetische Kraft, welche in jedem Augenblick den electromagnetischen Zustand eines Raumelementes vollkommen bestimmen und deren Veränderungen durch gewisse Differentialgleichungen aneinandergeknüpft sind, in welchen ausser einigen Constanten sonst nur die Differentiale von Ort und Zeit vorkommen. Für die wichtigsten Erscheinungen in ruhenden Körpern ergiebt sich auf diese Weise ein einfaches System von Gleichungen, für bewegte Körper dagegen erhebt sich noch die Frage, ob der Geschwindigkeitszustand der Materie an jedem Ort durch die Geschwindigkeitscomponenten der ponderablen Materie vollständig bestimmt ist, oder ob man dem Lichtäther von vornherein noch eine besondere Geschwindigkeit zuschreiben muss. Manche Thatsachen scheinen ja auf ein solches selbständiges Verhalten des Aethers hinzudeuten, indessen sind dieselben bisher noch viel zu wenig erforscht, um einen sicheren Anhaltspunkt für eine solche Annahme zu gewähren, und HERTZ hat sich demgemäss auch entschlossen, davon ganz abzusehen und die Bewegung des Aethers als durch die der ponderablen Materie mitbestimmt anzunehmen. Dann fällt seine Geschwindigkeit aus der Theorie ganz fort, und man braucht überhaupt nicht von Aether zu reden. So bieten diese Gleichungen, wenn auch vielleicht keine vollständige, so doch eine innerlich zusammenhängende Darstellung der electromagnetischen und optischen Erscheinungen, und mancher Theoretiker wird noch lohnende Arbeit darin finden können, die Fülle der in ihnen enthaltenen Sätze in einzelnen Gebieten weiter zu verfolgen. Nur für die Klasse der electrochemischen Erscheinungen scheint die MAXWELL'sche Theorie den anderen Electricitätstheorien nicht in entsprechender Weise überlegen zu sein. HERTZ hat daher dies Gebiet nur kurz berührt; er war, wie er mir einmal schrieb, hierin noch nicht zu einer befriedigenden Anschauung gekommen. Es bestätigt sich auch hier wieder die

schon öfters gemachte Erfahrung, dass die vollständig erschöpfende Darstellung einer Erscheinung nur dann möglich ist, wenn dieselbe sich in Dimensionen abspielt, für welche die Körper noch als stetig angenommen werden können, während bei Vorgängen in der Molecularwelt immer noch ungelöste Fragen zurückbleiben.

Diese Forschungen und das Bedürfniss, einen noch höheren Standpunkt für seine Naturauffassung zu gewinnen, trieben seinen rastlosen Geist weiter zur Beschäftigung mit den allgemeinen Principien der Mechanik. In diesem Werke, welches er noch am Ende des vergangenen Jahres, mit dem Aufgebot seiner letzten Körperkräfte, vollendet hat, wird er bald noch einmal zu den Fachgenossen reden. Aber auch hierbei blieb er nicht stehen. Er plante wieder neue Experimente, diesmal mit Strömen von ausserordentlich hoher Spannung, sodass die Seinen schon etwas besorgt waren wegen der damit verbundenen Gefahr.

Es sollte anders kommen. Zum ersten Mal im Sommer 1892 zeigten sich bei ihm, der sich bis dahin einer guten Gesundheit zu erfreuen hatte, eigenthümliche Krankheitserscheinungen, bestehend aus Anschwellungen der Nase und Schmerzen im Ohr, vielleicht im Zusammenhange mit einem kariös gewordenen Zahn. Während das Leiden zunächst als ein harmloses behandelt wurde, wollte es sich doch nicht definitiv bessern, sondern die Beschwerden steigerten sich mit der Zeit, sodass schliesslich eine Operation hinter dem Ohre nöthig wurde, welche zur Beseitigung einer im Felsenbein entstandenen Eiteransammlung führte. Damit hoffte man das Uebel entfernt zu haben, allein das Gift blieb im Körper zurück, es bildeten sich wieder neue Eiterherde; auch spätere Operationen am Oberkiefer verschafften zwar jedesmal vorübergehende Erleichterung, konnten aber den Krankheitsprocess nicht zum Stillstand bringen. Ein Aufenthalt an der Riviera im Frühjahr, ein anderer in Reichenhall im Herbst vorigen Jahres, stärkten ihm immer wieder Körperkraft und Lebensmuth. Ueberall nahmen die Freunde und Fachgenossen herzlichen Antheil an seinem Ergehen, und freudig wurde allemal eine bessere Nachricht begrüsst. Doch beim Beginn des Winters begannen wieder beunruhigendere Gerüchte zu

cursiren; nur ungern und im Flüsterton wurde im Kreise seiner Freunde davon gesprochen; man wollte, man konnte nicht an die Möglichkeit des Allerärgsten glauben. Und doch haben dieselben Naturgewalten, die sich ihm einst offenbaren mussten, weil er ihre unabänderlichen Gesetze durchschaut hatte, nun nach ebenso unerbittlichen Gesetzen das Leben von ihm gefordert und mit ihm alle in seinem Hirn noch schlummernden Kräfte ohne Erbarmen zerstört. Am 7. December war er genöthigt, die bis dahin mit dem grössten Energieaufwand fortgesetzten Vorlesungen zu unterbrechen, die letzten Wochen brachte er unter steigenden, zuletzt unsäglichen Schmerzen und immer bei klarem Bewusstsein hin, bis ihn endlich der erste Tag des neuen Jahres von seinen Leiden erlöste. Eine Obduction ward nicht vorgenommen, die Aerzte haben Blutvergiftung als Todesursache bezeichnet.

Sein Lebenswerk liegt nun abgeschlossen; keinen einzigen Satz wird er ihm selber mehr hinzufügen. Fortan wird die Wissenschaft ohne ihn fortschreiten; was ihm vielleicht noch zu finden vergönnt gewesen wäre, das werden — daran ist kein Zweifel — früher oder später andere finden. Aber keiner, der je auf seinen Gebieten arbeitet, wird sich seinem Einflusse entziehen können, tausendfältig, wie die Früchte seines Wirkens, sind die Keime, die er in seinen Schriften niedergelegt hat und die sich auf dem rechten Boden zu neuen Trieben entwickeln können. Ausgesprochen oder unausgesprochen wird der Name Hertz als der ersten einer gegenwärtig sein, solange überhaupt electrische Schwingungen von Menschen wahrgenommen werden. Wir aber, die physikalische Gesellschaft, wir werden uns an dem Glanze dieses Namens freuen, ja wir werden selber eigenen Antheil daran haben; denn er war unser.

Sitzung vom 2. März 1894.

Vorsitzender: Hr. E. du Bois-Reymond.

Hr. **A. Koepsel** hielt folgenden Vortrag

über einen Apparat zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des Eisens in absolutem Maasse mit directer Ablesung.

Bereits vor drei Jahren hatte ich die Ehre, der Physikalischen Gesellschaft einen Apparat vorzuführen, welcher dem Zweck dienen sollte, die in der Technik verwendeten Eisensorten auf ihre magnetischen Eigenschaften hin zu prüfen (Verh. der Phys. Ges. Jahrg. IX Nr. 16).

In der Zwischenzeit ist auf diesem Gebiet viel gearbeitet und geleistet worden, und da es Aufgabe der Technik ist, die Errungenschaften auf wissenschaftlichem Gebiete für sich nutzbar zu machen, so habe ich es unternommen, den damals vorgeführten Apparat, weil derselbe nicht mehr auf der Höhe der Zeit stand, umzuconstruiren an der Hand der neuesten Forschungen, welche ich theilweise benutzte, theilweise durch eigene Versuche bestätigt fand und, wo es mir nöthig schien, ergänzte. Ich steckte mir das Ziel, den Apparat der Firma Siemens & Halske, welcher bis jetzt nur zu vergleichenden Messungen brauchbar war, auch für absolute Bestimmungen nutzbar zu machen, und zwar so, dass dieselben auch von einem ungeübten Beobachter ausgeführt werden können.

Das Princip des Apparates ist im wesentlichen dasselbe geblieben, nur die Methode ist geändert, und ich habe die jetzt fast allgemein übliche Jochmethode als am meisten Aussicht auf Erfolg versprechend und am bequemsten zu handhaben, adoptirt.

Da aber ein geschlossenes Joch nur die ballistische Messung erlaubt, so musste von vornherein auf ein solches verzichtet werden, und es entstand die Frage, ob man auch mit einem durchschnittenen magnetischen Kreise Resultate erhalten könne, welche wenigstens einen Rückschluss auf die mit einem vollständig geschlossenen magnetischen System erhaltenen gestatteten, sodass letztere auf leichte Weise aus ersteren abgeleitet werden konnten. Es wurde daher zunächst

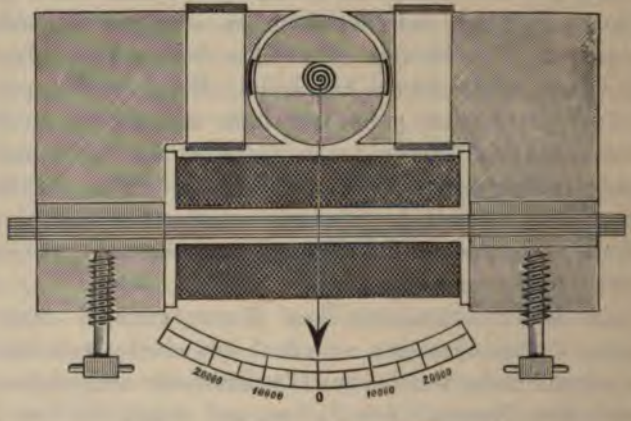
untersucht, wo in dem magnetischen System am zweckmässigsten der Schnitt gemacht werden könne, um die Magnetisirungscurve möglichst unverfälscht zu erhalten.

Ein Schnitt durch die zu untersuchende Probe selbst, welche meist kleinen Querschnitt besitzt, erwies sich als unzweckmässig, da selbst beim festen Zusammenpressen der auseinandergeschnittenen Stücke schon eine bedeutende Veränderung der Magnetisirungscurve sich zeigte. Ein durch das Joch selbst geführter Schnitt ergab indessen eine viel geringere Veränderung. Da nun das Joch einen ca. 100mal grösseren Querschnitt besass als die Probe, so war der magnetische Widerstand dieses Joches auch 100mal kleiner als der der Probe. Es kam also darauf an, den magnetischen Widerstand des Schnittes möglichst klein zu machen. Um dies zu erreichen, gestaltete ich das Joch zu einem Rotationskörper um, den man sich dadurch entstanden denken kann, dass sich das Joch um die Probe als Axe dreht. Magnetisirungspule und Probe kommen dann ganz innerhalb des Joches zu liegen. Die Schnittflächen dieses Joches konnten bis auf 5 mm voneinander entfernt werden, ohne dass die Form der Magnetisirungscurve wesentlich geändert wurde, wenigstens liess sich aus dieser die ideale Curve durch das einfache Scherungsverfahren leicht herstellen.

Ein Luftzwischenraum von 5 mm genügte aber vollkommen, um in denselben eine flach gewickelte, stromführende Spule einzuführen, welche, mit Torsionsfeder ausgestattet, den magnetischen Zustand des Joches und damit den der Probe genau in derselben Weise zu ermitteln gestattete, wie dies in dem ursprünglichen Apparat geschah, nur mit dem Unterschied, dass die so erhaltenen Werthe mit grosser Annäherung die wirklichen absoluten Werthe darstellen. Da aber die erwähnte flache Drahtspule wegen ihrer kleinen Windungsfläche ein zu geringes Drehungsmoment besass, so wurden, um diese Windungsfläche zu vergrössern, ohne den Luftzwischenraum grösser zu machen, zwei Schnitte durch das Joch geführt und die Spule so angeordnet, dass die Windungsfläche der Spule durch das herausgeschnittene Stück ausgefüllt wurde. Zu diesem Zweck griff ich wieder auf das ursprüngliche einfache Joch zurück; um aber hier den magnetischen Widerstand noch

zu reduciren, wurden die Schnitte so geführt, dass die Schnittflächen nicht Ebenen, sondern Cylinderflächen waren. Damit war aber die Torsionsfeder entbehrlich geworden, da jetzt die Form der Spule ebenfalls cylindrisch gemacht werden konnte, und der Apparat wurde so zu directen Ablesungen geeignet. Der Apparat, welchen untenstehende Skizze veranschaulicht, wurde im Betriebe vorgeführt.

Sollte nun der Apparat für jedes beliebige Eisen die durch den Probestab gehenden Kraftlinien in absolutem Maass direct anzeigen, so musste die Wirkung der Magnetisirungsspule auf das Joch allein ohne Probe aufgehoben werden. Dies bewerkstelligte ich dadurch, dass das Joch selbst eine Anzahl Windungen erhielt, welche denen der Magnetisirungs-



spule entgegenwirkten und mit ihr in Hintereinanderschaltung verbunden waren.

Zur Aichung des Apparates wurden nun in der Mitte der Probe und in der Mitte des Joches ballistische Messungen vorgenommen, welche ergaben, dass sowohl für Schmiedeeisen wie für Gusseisen die in der Mitte des Stabes erhaltene Curve aus der in der Mitte des Joches erhaltenen durch einfache Multiplication der Ordinaten mit einem constanten Factor, dem Streuungscoefficienten, mit sehr grosser Annäherung abgeleitet werden konnte. Es war daher eine Aichung des Apparates möglich, welche auch für die verschiedensten Eisensorten richtig blieb.

Aus den zahlreichen mit dem Apparat erhaltenen vorgezeigten Curven ging hervor, dass der Apparat mit für die meisten Zwecke der Technik genügender Annäherung die absoluten Werthe der Magnetisirung angiebt. Wird eine noch grössere Annäherung gewünscht, so können die Angaben des Apparates durch das einfache Scherungsverfahren richtiggestellt werden.

Auch die Querschnitte sind bei dem Apparat nicht vorgeschrieben, da durch geeignete Wahl der Stromstärke in der beweglichen Spule erreicht wird, dass die Angaben stets richtig bleiben; nur die Kenntniss des Querschnittes ist erforderlich.

Die Galvanometerconstante wurde bei den ballistischen Messungen mit einem Normalcondensator controlirt nach folgender Ueberlegung.

Entladet man einen Condensator von der Capacität C, welcher durch die Potentialdifferenz V geladen wurde, durch ein Galvanometer, so ist der Ausschlag

$$\alpha = C V \text{ const.}$$

Verbindet man die Klemmen desselben Galvanometers mit den Enden einer Drahtschleife von 1 cm² Windungsfläche und schickt durch die Drahtschleife B Kraftlinien, so erhält man einen Ausschlag

$$\alpha_1 = \frac{B}{W} \text{ const.},$$

wo W den Widerstand des Stromkreises bezeichnet; da der zeitliche Verlauf des Inductionsstromes derselbe ist wie der des Ladungsstromes, so sind die Constanten in beiden Fällen gleich und man erhält durch Division der obigen Gleichungen

$$B = C V W \frac{\alpha_1}{\alpha}.$$

Wird C in Mikrofarad, V in Volt, W in Ohm ausgedrückt, so ist in C. G. S.

$$B = 10^2 C V W \frac{\alpha_1}{\alpha}.$$

Auf die Dämpfung braucht man hierbei keine Rücksicht zu nehmen, so lange die Ausschläge der angewendeten electromotorischen Kraft des Condensators proportional sind; wohl aber bedingt die Selbstinduction eine Correction, und man

thut daher gut, ein Galvanometer mit wenigen Windungen oder grossem inductionslosen Vorschaltwiderstand zu wählen.

Die für die Durchführung dieses Apparates nothwendigen umfangreichen Beobachtungen wurden von Hrn. Dr. v. BJERKÉN mit Interesse und Ausdauer und, wenn man die mannigfachen Störungen eines Fabriklaboratoriums in Betracht zieht, grosser Präcision ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen nicht versäumen will.

Hr. **H. E. J. G. du Bois** sprach dann

über einen Ringelectromagneten zur Erzeugung intensiver Felder.

Eine ausführliche Darstellung erfolgt in WIEDEMANN's Annalen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Jahrg. 13. Nr. 2.

Verhandlungen
der
Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung vom 16. März 1894.

Vorsitzender: Hr. E. du Bois-Reymond.

Herr **R. Börnstein** sprach über

Elektrische Beobachtungen bei zwei Ballonfahrten.[1])

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über atmospärische Elektricität, namentlich die in neuerer Zeit von den Hrn. Exner, L. Weber, Elster und Geitel angestellten Beobachtungen, erscheinen völlig vereinbar mit der schon von Peltier ausgesprochenen Meinung, dass die Erde eine negative elektrische Ladung habe und also von einem elektrostatischen Feld umgeben sei. Die Niveauflächen sind demgemäss dem Boden parallel zu denken und in solcher Anordnung, dass von unten nach oben die negative Spannung abnimmt oder die positive wächst. Diese Thatsache des „positiven Potentialgefälles" ist oftmals beobachtet worden, ebenso auch der Umstand, dass das Gefälle auf Bergen und Häusern bedeutend grösser erscheint, als in der Ebene, weil solche Erhebungen mit der Spannung des umliegenden Bodens geladen sind und die Niveauflächen nach aufwärts zusammendrängen.

Zugleich aber haben zahlreiche Erfahrungen gelehrt, dass die Annahme des elektrostatischen Feldes allein nicht zur Begründung der vorhandenen elektrischen Erscheinungen genügt. Insbesondere seien zwei Umstände erwähnt, welche eine Erweiterung jener Annahme erfordern und das Vorhandensein elektrischer Massen in der Atmosphäre wahrscheinlich machen, nämlich die Abhängigkeit des Potentialgefälles vom dampfförmigen Wassergehalt der Luft und seine gleichfalls erwiesene Abhängigkeit von dem in den Wolken vorhandenen flüssigen

1) Auszugsweise durch Hrn. W. v. Bezold der Akademie zu Berlin mitgetheilt am 22. Februar 1894.

und festen atmosphärischen Wasser. Dass das Potentialgefälle im umgekehrten Sinne wie der Dampfdruck sich zu ändern pflegt, ist sowohl von Elster und Geitel wie auch von Exner beobachtet worden, insbesondere hat Hr. Exner durch eine empirische Formel die Beziehungen beider Grössen auszudrücken versucht. Und die beim Heraufziehen einer Wolke stattfindende Abnahme des normalen positiven Potentialgefälles, welches oft genug dabei sogar in negative Werthe übergeht, ist vielfach und auch von mir selbst beobachtet worden.

Da also die blosse unveränderliche Ladung des Erdballs mit negativer Elektricität nicht genügt, um die Beobachtungsthatsachen zu erklären, so liegt die weitere Annahme nahe, dass in der Atmosphäre elektrische Massen vorhanden seien. Es gilt alsdann die Poisson'sche Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\varrho,$$

worin V das Potential und ϱ die Dichte der Elektricität in einem Punkte mit den Coordinaten x, y, z bedeutet. Wenn die Elektricität in concentrischen und der Erdoberfläche parallelen Schichten angeordnet, und also V nur mit der Höhe h veränderlich gedacht wird, so kann man statt der vorigen Gleichung schreiben:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial h^2} = -4\pi\varrho,$$

woraus sich durch Integration ergiebt:

$$\frac{\partial V}{\partial h} = -4\pi\int\varrho\, dh + B.$$

Die linke Seite dieser Gleichung enthält das direct messbare Potentialgefälle. Erstreckt man die Integration auf das Höhenintervall von 0 bis h, so ist der Werth des Integrals für $h = 0$ gleichfalls Null, und also ist die Integrationsconstante B gleich dem am Boden ($h = 0$) beobachteten Potentialgefälle. Das Integral selbst stellt die vom Boden bis zur Höhe h über der Flächeneinheit vorhandene Elektricitätsmenge dar, und sein absoluter Werth wächst mit h. Da auf der rechten Seite der Gleichung nur der Integralwerth mit h

veränderlich ist, so wird sein Vorzeichen maassgebend sein für den Sinn der Aenderung des Potentialgefälles mit wachsender Höhe. Dem Vorhandensein positiver Elektricität in der Atmosphäre müsste Abnahme, dem Vorhandensein negativer Elektricität dagegen Wachsen des Potentialgefälles mit zunehmender Höhe entsprechen.

Den letztern Fall nimmt Hr. Exner [1]) an und legt seinen Betrachtungen die Hypothese zu Grunde, dass der vom Boden aufsteigende Wasserdampf mit negativer Elektricität geladen sei. Für die Beziehung zwischen Potentialgefälle und Dunstdruck benutzt Hr. Exner seine eigenen Beobachtungen, für die verticale Vertheilung des Dunstdruckes diejenigen Zahlen, welche Hr. Hann [2]) aus Messungen in Gebirgen und bei Luftfahrten berechnet hat. Beide empirischen Gleichungen werden extrapolirt bis zu dem Dunstdruck Null, so dass für absolut trockene Luft das Potentialgefälle $A = 1300$ Voltmeter sich ergiebt, während aus der Hann'schen Gleichung, welche die mittlere Vertheilung des Dunstdruckes bis etwa 7000 m Höhe darstellt, diejenige Höhe M (gegen 8000 m) berechnet wird, in welcher der Dunstdruck auf Null herabsinkt. Sodann wird berücksichtigt, dass A zugleich auch das Potentialgefälle in der Höhe M sein müsse, weil dasselbe bei Abwesenheit elektrischen Wasserdampfes von der Höhe merklich unabhängig ist, und indem die elektrische Dichte ϱ dem Dunstdruck p proportional gesetzt, die Höhe M in den Ausdruck für das Potentialgefälle eingeführt, und dies dann gleich $A = 1300$ Voltmeter gesetzt wird, ergiebt sich schliesslich eine Gleichung, welche das Potentialgefälle als Function der Höhe darstellt, und zwar nach oben zunehmend.

Diese Erwägungen und besonders die erwähnten Extrapolationen scheinen mir nicht unanfechtbar zu sein. Dabei steht und fällt die Exner'sche Hypothese, laut welcher der Wasserdampf negativ elektrisch sein soll, mit dem Nachweis der nach oben stattfindenden Zunahme des Potentialgefälles. Eine solche Zunahme folgert Hr. Exner aus Beobachtungen,

1) Exner, Wiener Ber. **96** (2), p. 419. 1887; Exner, Repert. 24, p. 225. 274. 1888.

2) Hann, Oesterr. met. Ztschr. **11**, p. 193. 1874.

welche am 6. Juni 1885 bei sehr ruhigem, klarem Wetter Hr. Lecher in der Gondel des Luftballon „Vindobona" anstellte. Es waren zwei Wassercollectoren 10 m tief unter dem Ballon und mit 2 m Höhendifferenz angebracht und durch Drähte mit einem in der Gondel isolirt befestigten Elektroskop verbunden. Innerhalb 10 Minuten wurde in 440, 550 und 660 m Höhe die Grösse des verticalen Potentialgefälles gemessen und von allen drei Stellen gleich 193 Voltmeter gefunden, während für dieselbe Grösse am Boden gleichzeitig 92,2 Voltmeter gemessen wurde. In gleichem Sinne fand Hr. Tuma [1]) auf einer am 15. September 1892 bei völlig heiterem Wetter unternommenen freien Luftfahrt das mittelst zweier Wassercollectoren in 15 und 17 m Abstand unter der Gondel gemessene Potentialgefälle zu + 40 Voltmeter in 410 m Höhe und ununterbrochen wachsend bis zu + 70 Voltmeter in der erreichten Maximalhöhe von 1900 m.

Da es wünschenswerth schien, diese Erfahrungen durch neue Beobachtungen zu vervollständigen, schlug ich vor, luftelektrische Messungen in das Programm der wissenschaftlichen Fahrten aufzunehmen, welche mit Hülfe der an Allerhöchster Stelle bewilligten Geldmittel der „Deutsche Verein zur Förderung der Luftschiffahrt" ins Werk setzte, und es wurde mir das Glück zu Theil, während zweier Luftfahrten des Ballon „Phönix" Messungen des atmospärischen Potentialgefälles vornehmen zu können.

Bei der Vorbereitung dieser Fahrten handelte es sich zunächst darum, eine den besonderen Verhältnissen angepasste Beobachtungsmethode zu finden. Flammencollectoren mussten in Rücksicht auf die Leuchtgasfüllung des Ballons natürlich ausgeschlossen bleiben. Auch gegen die Anwendung von Wassercollectoren sprach die Befürchtung, dass in beträchtlichen Höhen das Wasser gefrieren würde. Demnach gedachte ich Aluminiumstäbe statt der Collectoren zu benutzen, nachdem Hr. Elster mich auf die Eigenschaft des Aluminium, negative elektrische Ladung im diffusen Lichte zu verlieren, aufmerksam gemacht hatte. Einige Vorversuche zeigten in der That, dass ein frisch abgeschmirgelter Aluminiumstab

1) Tuma, Wiener Ber. **101** (2a), p. 1556. 1892.

als Ersatz des Flammencollectors recht wohl gebraucht werden kann, um die Spannungsdifferenz niedrig gelegener Punkte gegen den Boden zu bestimmen. Leider unterliess ich dabei, festzustellen, wie lange Zeit die Wirkung des Abschmirgelns vorhält, und musste deshalb erst während der ersten Luftfahrt erkennen, dass diese Methode für Ballonversuche nicht geeignet ist. Ich hatte nämlich in 10 und 11 m Abstand unter der Gondel je einen horizontalen Aluminiumstab von etwa 1 m Länge und 7 mm Dicke an isolirender Seide hängend angebracht und von beiden Stäben Drähte nach dem Knopf resp. dem Gehäuse eines am Rande des Ballonkorbes isolirt aufgestellten Exner'schen Elektroskops geführt. Gleich nach der Abfahrt wurde diese ganze Vorrichtung montirt, was mit einiger Mühe und Unbequemlichkeit verbunden war, durch die freundliche Hülfe meiner Reisegefährten aber bald gelang; und nun zeigte sich schon in der ersten Stunde eine derartige Abnahme in der Wirkung dieser Collectoren, dass sie trotz anfänglich guten Functionirens doch als unbrauchbar bezeichnet werden müssen für alle diejenigen Beobachtungen, welche ein Abschmirgeln des Metalles vor jeder einzelnen Messung nicht gestatten.

Indessen war jene Fahrt darum nicht ergebnisslos, denn unabhängig von den erwähnten Apparaten hatte ich Wassercollectoren mitgenommen, welche gleichzeitig mit den Aluminiumstäben in Thätigkeit gesetzt waren und gute Resultate lieferten. Ein zweites Exner'sches Elektroskop war auf einem den Mascart-schen Isolatoren ähnlichen Glasgestell isolirt befestigt, und von seinem Knopf und Gehäuse führten Drähte zu zwei Glastrichtern, die, isolirt an Seide hängend, ausserhalb des Korbes angebracht waren. Aus jedem der Trichter hing ein starker Bindfaden 10 resp. 11 m tief herab, der in der Trichteröffnung mittelst Kork so befestigt war, dass das im Trichter befindliche Wasser langsam an der Schnur hinablief und von deren Ende in die Luft strömte. Diese Vorrichtung bot den Vorzug, dass Eisbildung an den Schnüren das Herabfliessen des Wassers nicht hinderte. Auch erwies es sich bei meiner zweiten Fahrt als leicht und rasch ausführbar, die mit Eis bedeckten Schnüre heraufzuziehen und von der Eiskruste zu befreien, während bei Anwendung von Schläuchen etwas Aehnliches nicht mög-

lich gewesen wäre. Statt der Bindfäden, welche im Herabhängen eine drehende Bewegung annahmen, verwendete ich bei der zweiten Fahrt geklöppelte Schnüre von 10 und 12 m Länge, die über dem untern Ende mit Bleidraht umwickelt waren und glatt herabhingen. Zugleich waren die anfänglich benutzten Glastrichter ersetzt worden durch Blechgefässe mit stellbarem Hahn an der untern Oeffnung, aus welcher die Schnur herabhing. Dadurch war ein gleichmässigeres Abströmen des Wassers gesichert. Die Befürchtung, dass durch Berühren oder Reiben der Glastrichter elektrische Ladung erzeugt und die Messungen gestört werden könnten, erwies sich übrigens als unbegründet, denn bei einer im Laboratorium vorgenommenen Prüfung fand sich, dass zwar eine solche Ladung leicht hervorzurufen war, dass sie aber jedesmal sofort verschwand, wenn aus dem Trichter Wasser herablief. Dabei wurde der abströmende und in Tropfen aufgelöste Wasserstrahl in einem isolirten Gefässe aufgefangen, um eine etwaige Entladung nach dem Boden auszuschliessen. Aus diesem Versuche kann ausserdem auch entnommen werden, dass die Anwendung von Kautschukschläuchen Bedenken in Betreff der elektrischen Vorgänge nicht unterliegt. Ersetzt man das Wasser durch eine Flüssigkeit von ausreichend niedriger Erstarrungstemperatur, so ist auch ein Verstopfen der Schläuche durch Zufrieren nicht zu befürchten, und es bleibt also dann nur noch die eine Unsicherheit bei Benutzung von Schläuchen bestehen, welche auf der Dehnbarkeit des Kautschuks beruht und die Länge der Schläuche, also die Höhendifferenz der Collectoren, veränderlich erscheinen lässt.

Zum isolirten Aufhängen der Gefässe dienten Stränge aus Chappeseide, einer Substanz, die beim Aufbewahren in geschlossenem Behältniss (Schrank, Schublade) nicht frei von Leitungsfähigkeit zu sein pflegt, die aber vollkommen isolirt, sobald sie kurze Zeit der Wirkung heller Sonnenstrahlung ausgesetzt war. Während der Luftfahrten konnte die gute Isolirung der Gefässe stets controlirt werden, indem man eines der Gefässe mit der Hand berührte und also mit dem Ballon in leitende Verbindung brachte. Entstand dann ein kräftiger Ausschlag im Elektroskop, so war erwiesen, dass beide Gefässe sowohl von einander wie auch vom Ballon isolirt waren. Eine solche

regelmässige Controle der Isolirung kam durch das in kurzen Zwischenräumen erforderliche Nachgiessen von Wasser in die Gefässe ohne weiteres zu Stande. Es wurde dabei jedesmal aus dem grössern, im Korbe mitgeführten Wasservorrath eine Blechkanne gefüllt, und diese in die aussen hängenden isolirten Gefässe entleert. Indem hierbei eines der letzteren durch den Wasserstrahl, die Blechkanne und den Körper des Beobachters mit dem Ballon leitend verbunden war, musste das Elektroskop den entsprechenden Ausschlag zeigen, welcher gleich darauf wieder verschwand in Folge des vom untern Schnurende abströmenden Wassers. Die Isolirung erwies sich ganz tadellos während der bei ununterbrochenem, prachtvollem Sonnenschein verlaufenen ersten Fahrt; die zweite liess unter Einfluss von Wolken eine etwa dreiviertelstündliche Unterbrechung der Beobachtungen wegen mangelnder Isolirung entstehen, wobei Auftreten und Verschwinden des Fehlers genau verfolgt werden konnten.

Die erste Fahrt, über welche ich zu berichten habe, fand am 18. August 1893 statt; als Führer des Ballons „Phönix" fungirte Herr Premierlieutenant Gross, als meteorologischer Beobachter Herr Assistent Berson vom meteorologischen Institut. Wir stiegen in Charlottenburg bei Berlin um 9 Uhr 21 Minuten Morgens empor bei hellem Sonnenschein und so ruhiger Luft, dass man von Berlin aus noch gegen 1 Uhr Mittags unsern Ballon sehen konnte. Um 5 Uhr 10 Minuten erreichten wir die grösste Höhe von ca. 3790 m, wobei zugleich die niedrigste Temperatur mit 1,6° beobachtet wurde, und landeten um $7\frac{1}{4}$ Uhr Abends auf dem Gute Creba, westlich von Görlitz. Die mit den geschilderten Wassercollectoren gemessenen Werthe[1]) des Potentialgefälles lagen zwischen + 88 und − 52 Voltmetern, sie zeigten erhebliche Schwankungen und mehrmals sogar negatives Vorzeichen, im Ganzen aber zweifellose Abnahme nach oben hin. In etwa 3000 m Höhe wurden die Ausschläge so gering, dass eine Messung nicht mehr möglich war. Da mir von ähnlichen Messungen nur die

1) Die wegen Raummangels hier weggelassenen Beobachtungsdaten werden demnächst in der „Zeitschrift für Luftschiffahrt und Physik der Atmosphäre" mitgetheilt werden.

vorerwähnten Angaben von Exner und Tuma bekannt waren, welche einen entgegengesetzten Verlauf erwarten liessen, so begann ich zu fürchten, dass irgend ein Fehler in den Apparaten das Verschwinden der Ausschläge herbeiführe. Indessen fanden die messbaren Angaben des Elektroskops sich sogleich wieder ein, als wir beim Herabsteigen die Höhe von 3000 m wiederum passirten, und es musste also zunächst für jenen Tag angenommen werden, dass wirklich das Potentialgefälle mit zunehmender Höhe geringer wurde.

Auffallend bleiben die starken Schwankungen des Potentialgefälles. Es liegt nahe, zu denken, dass ich bei dieser meiner ersten Luftfahrt vielleicht nicht die nöthige Ruhe und Sicherheit des Beobachtens gehabt habe, wie sie zu physikalischen Messungen gehören. Indessen wenn auch im Beginn der Fahrt das Gefühl, etwas sehr Merkwürdiges zu erleben, mich erfüllte, so glaube ich doch versichern zu dürfen, dass hierunter die Beobachtungen nicht gelitten haben. Die sanfte Bewegung des Ballons, die prachtvolle Aussicht auf die in hellem Sonnenschein erglänzende Landschaft, und vor Allem das ruhige und sichere Verhalten meiner Herren Fahrtgenossen, die schon zahlreiche Luftreisen mit einander erlebt hatten, alle diese Umstände wirkten dahin, die Stimmung in unserem Korbe zu einer überaus behaglichen zu machen. Ueberdies können jene Schwankungen der Beobachtungsdaten unbedenklich auf eine Thatsache zurückgeführt werden, die mir nachher bekannt wurde, darauf nämlich, dass an jenem 18. August, wie aus dem Wetterbericht der Seewarte hervorgeht, Nordlicht[1]) an der deutschen und dänischen Küste beobachtet worden ist. Aus den Wahrnehmungen der schwedischen Polarstation zu Cap Thordsen auf Spitzbergen[2]) ist zu entnehmen, dass bei Nordlicht ganz ähnliche Störungen des Potentialgefälles aufzutreten pflegen, wie bei schlechtem Wetter und Niederschlägen, und daraus erklärt sich zur Genüge, wenn bei unserer Fahrt trotz des klaren und ruhigen Wetters die Vertheilung der atmosphärischen Electricität nicht ganz normal erschien.

1) Ueber Nordlichtbeobachtungen in Lübeck vom gleichen Tage s. Schaper, Met. Zeitschr. **11.** p. 113. 1894.

2) Hann, Met. Zeitschr. **7.** p. 29. 1890.

Unsere zweite Fahrt wurde gleichfalls mit dem Ballon „Phönix" und der nämlichen Bemannung am 29. September 1893 unternommen. Die Fahrt begann in Charlottenburg um 7 Uhr 54 Minuten früh bei theilweise bewölktem Himmel; wir erreichten um 2 Uhr 21 Minuten die niedrigste Temperatur mit $-6{,}3^0$ in 3875 m Höhe und um 2 Uhr 37 Minuten die grösste Höhe von 3943 m, worauf um 4 Uhr 11 Minuten die Landung nahe bei Bütow in Hinterpommern, im sogenannten „blauen Ländchen", erfolgte. Das Potentialgefälle zeigte diesmal geringere Schwankungen (Maximalwerth + 100 Voltmeter) und kein negatives Vorzeichen. — Es nahm wiederum nach aufwärts ab und war von etwa 3300 m an nicht mehr messbar, wurde aber dann beim Herabsteigen wieder grösser. Die vorgekommenen Schwankungen sind bei der Bewölkung jenes Tages (an welchem übrigens Nordlicht nicht im Seewartenbericht gemeldet ist) begreiflich.

Die Beobachtungen dieser Fahrt benutzte ich zu einer genauern Berechnung in Betreff der Anwendbarkeit der Exner'schen Hypothese. Wenn nämlich der Wasserdampf als Träger der Elektricität wirkt, so kann man die elektrische Dichte ϱ an irgend einem Punkte der Atmosphäre proportional mit dem Dunstdruck p setzen, also annehmen, dass eine Gleichung:

$$\varrho = cp$$

besteht, in welcher die Constante c negativ oder positiv oder gleich Null ist, je nachdem der Wasserdampf mit negativer Elektricität (wie Herr Exner annimmt), oder mit positiver Elektricität geladen oder ganz unelektrisch ist. Ferner kann man den Dunstdruck p darstellen als Function der Höhe h durch eine Gleichung von der Form:

$$p = p_0(1 - \alpha h + \beta h^2),$$

worin p_0 der Dunstdruck am Boden ist, α und β Constanten sind. Dann nimmt die oben betrachtete Gleichung für das Potentialgefälle folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial V}{\partial h} = -4\pi\int\varrho\,dh + B = -4\pi c p_0\int(1 - \alpha h + \beta h^2)\,dh + B$$

$$= -4\pi c p_0 h(1 - \frac{\alpha}{2}h + \frac{\beta}{3}h^2) + B.$$

Die mittlere verticale Vertheilung der absoluten Feuchtigkeit darf natürlich hierbei nicht zu Grunde gelegt werden, besonders auch deshalb nicht, weil der Dunstdruck an jenem Tage nur bis zu etwa 2500 m Höhe abnahm und von da ab nach oben wieder wuchs. Ich benutzte daher zur Berechnung von α und β die zahlreichen Beobachtungen, welche Hr. Berson mittelst eines Assmann'schen Aspirationshygrometers während unserer Fahrt ausgeführt hatte, und berechnete nach der Methode der kleinsten Quadrate, dass der Dunstdruck bis zu derjenigen Höhe, innerhalb welcher ich elektrische Messungen gewonnen hatte, nämlich bis zu 3330 m, dargestellt wird durch die Gleichung:

$$p = p_0 (1 - 0{,}000395\, h + 0{,}0000000439\, h^2),$$

wenn darin h in Metern ausgedrückt, und für p_0 der bei der Abfahrt in Charlottenburg gemessene Dunstdruck von 7,93 mm gesetzt wird. Für die Grössen $\partial V/\partial h$ und h hatte ich nun je 41 Werthe, welche in die obige Gleichung für $\partial V/\partial h$ eingesetzt werden konnten. Hiernach wurden mit Hülfe kleinster Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe der Grössen c und B berechnet, und es fand sich:

$$c = + 0{,}0006895$$

$$B = + 110{,}27 \text{ Voltmeter.}$$

Diese Zahlen beziehen sich auf die Fahrt von 7 Uhr 54 Minuten bis 12 Uhr 36 Minuten und auf die Luftschicht vom Boden bis zu 3330 m Höhe. Eine Unsicherheit besteht in der Annahme des constanten Werthes für den am Boden herrschenden Dunstdruck p_0, der in $4^1/_2$ Stunden und in den während dieser Zeit überflogenen Gegenden wohl nicht ganz constant gewesen sein mag. Ferner ist das Potentialgefälle B am Boden als eine constante Grösse in die Rechnung eingeführt, während die von Herrn Professor Sprung mir freundlichst mitgetheilten Beobachtungen des Observatoriums zu Potsdam eine beständige Zunahme des Potentialgefälles in der angegebenen Zeit erkennen lassen. Aber es würde, wenn diese Zunahme von B allgemein stattgefunden hätte, offenbar daraus zu entnehmen sein, dass in Wirklichkeit das Gefälle nach oben hin noch rascher abgenommen habe, als die Beobachtungen erkennen lassen.

Eine entsprechende Berechnung für die erste Fahrt habe ich nicht unternommen mit Rücksicht auf die vermuthete Störung durch Nordlicht. In qualitativer Hinsicht stimmen aber die Beobachtungen beider Fahrten dahin überein, dass das Potentialgefälle nach oben hin geringer wurde. Und damit ist unvereinbar die Annahme einer in der Luft vorhandenen negativen elektrischen Ladung. Die von Exner angeführten Lecher'schen Ballonbeobachtungen haben innerhalb der Atmosphäre keinen Unterschied, sondern nur in den geringen Höhen von 440 bis 660 m grösseres Potentialgefälle ergeben, als gleichzeitig am Boden gemessen wurde. Wie die Wahrnehmungen von Tuma, der bis zu 1900 m das Gefälle wachsen sah, zu deuten sind, vermag ich nicht zu sagen. Dass aber hier singuläre Verhältnisse obwalteten, scheint mir aus der völligen Uebereinstimmung meiner Messungen mit den Ergebnissen dreier anderer Luftfahrten hervorzugehen, die seither bekannt geworden sind. Am 1. und 9. August 1893, also unmittelbar vor unserer ersten Fahrt, stieg Hr. G. Le Cadet von Paris aus empor und führte Messungen des Potentialgefälles aus, über welche Hr. Ch. André[1]) berichtet. Es wurden Höhen von 1300 und 2520 m erreicht; von der Gondel hingen isolirt zwei verschieden lange Kautschukschläuche herab, aus welchen Wasser floss, und an diesen Collectoren wurde eine so deutliche Abnahme des Potentialgefälles (dessen Werth in 2520 m Höhe nur noch + 16 Voltmeter betrug) gefunden, dass Hr. André anzunehmen geneigt ist, es sei bei schönem Wetter das elektrische Feld in verticaler Richtung nahezu constant, d. h. das Potentialgefälle fast gleich Null.

Und am 17. Februar 1894 führte Hr. Baschin in ganz ähnlicher Art Messungen bei einer Fahrt unseres Ballon „Phönix" aus, wobei indessen, um ein Gefrieren der Flüssigkeit in den Schläuchen zu verhindern, statt des Wassers verdünnter Alkohol benutzt wurde. Die erreichte Höhe betrug etwa 4000 m. Der Erfolg war wiederum derselbe, nämlich Abnahme des Potentialgefälles mit wachsender Erhebung, so dass wieder von einer gewissen Höhe an die Messung nicht mehr möglich war.

Danach liegen nun die Ergebnisse von fünf verschiedenen

1) Ch. André, C. R. 117. p. 729. 1893.

Luftfahrten vor, bei welchen unabhängig von einander drei Beobachter fanden, dass mit wachsender Höhe das atmosphärische Potentialgefälle abnimmt. Wenn es hiernach als sehr wahrscheinlich gelten darf, dass diese Wahrnehmung wirklich der regelmässigen Vertheilung der Elektricität entspricht, so muss die Annahme, nach welcher mit dem Wasserdampf negative Elektricität in die Luft gelangt, aufgegeben werden. Vielmehr scheint aus den Beobachtungen hervorzugehen, dass in der Atmosphäre Elektricitätsmassen positiven Vorzeichens vorhanden sind.

Diese Erwägungen durch neue Erfahrungsthatsachen zu fördern, ist gewiss nicht minder wünschenswerth, wie die Ergründung des elektrischen Zustandes der Wolken, deren Verhalten eine negative Ladung anzudeuten scheint.

Hr. **v. Bezold** fügt diesen Auseinandersetzungen des Hrn. Börnstein noch einige Bemerkungen bei, und betont vor allem noch einmal, wie Beobachtungen auf Bergen, auf hohen Thürmen oder mit Drachen nicht geeignet sind, über den Sitz der luftelectrischen Erscheinungen Aufschluss zu geben.

Es muss vielmehr das in solchen Fällen unvermeidliche Zusammendrängen der Gleichgewichtsflächen ein scheinbares Steigen des Potentialgefälles mit der Höhe im Gefolge haben, von dem man keineswegs annehmen darf, dass es in gleicher Weise in der freien Atmosphäre vorhanden sei.

Man kann deshalb nur von den im Luftballon ausgeführten Untersuchungen die Entscheidung der Frage erwarten, wo man den Sitz der sogenannten Luftelectricität zu suchen habe.

Liegen jedoch solche Messungen vor, dann ergiebt sich auch die Antwort unzweideutig in der allereinfachsten Weise. Construirt man nämlich mit Hülfe der gewonnenen Zahlen für das Potentialgefälle eine Curve, welche die Abhängigkeit des Potentials selbst von der Höhe darstellt, so kann man die Antwort aus der blossen Gestalt dieser Curve sofort ablesen.

Natürlich nur unter der Voraussetzung, dass es statthaft sei, die Gleichgewichtsflächen sämmtlich als Parallelebenen zu der gleichfalls eben gedachten Erdoberfläche zu betrachten.

Diese Annahme wird aber im Flachlande und bei sogenannt normalem Wetter, d. h. bei Abwesenheit von Wolken, insbesondere von getrennten Wolkenmassen immer zulässig sein, da man das Potential an der Erdoberfläche im Vergleich zu den enormen Aenderungen desselben in verticaler Richtung als constant ansehen darf, besonders wenn das betrachtete Stück nicht allzugross ist und wenn man die Untersuchungen auf solche Höhen beschränkt, welche klein sind im Verhältniss zum Erdradius.

Macht man diese Voraussetzungen und nimmt man nun an, dass der Werth des Potentials in den verschiedenen Höhen bekannt sei, so braucht man denselben nur mit Hülfe rechtwinkliger Coordinaten durch eine Curve darzustellen, um durch den blossen Anblick der letzteren sofort über den Sitz der wirkenden electrischen Mengen Aufschluss zu gewinnen.

Man wird hierbei im Anschluss an die thatsächlichen Verhältnisse mit Vortheil die Höhen im verticalen Sinne, d. h. als Ordinaten, und die zugehörigen Werthe des Potentials als Abscissen auftragen, ein Verfahren, dessen Anwendung sich nach entsprechender Abänderung jederzeit empfiehlt, so oft man es mit der Versinnlichung des Zustandes in einer verticalen Säule zu thun hat, mag man hierbei Temperatur, Druck, Feuchtigkeit oder was immer für Grössen ins Auge fassen.

Hat man nun diese Curve, so giebt ihre Neigung gegen die Ordinatenaxe, gemessen durch die Tangente des Winkels, den die geometrische Tangente der Curve mit dieser Axe macht, unmittelbar den Werth $\partial V/\partial h$, d. i. das Potentialgefälle, die Aenderung dieses Werthes aber die in der betreffenden Höhe herrschende electrische Dichtigkeit, d. i. die in der Volumeneinheit enthaltene Electricitätsmenge, da, wie eben Hr. Börnstein hervorgehoben hat,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial h^2} = -4\pi\varrho \text{ ist.}$$

Für die unmittelbare Umgebung der Erdoberfläche hingegen gilt die Gleichung

$$\frac{\partial V}{\partial h} = -4\pi\varrho',$$

wenn man unter ϱ' die Flächendichtigkeit, d. h. die auf der Oberflächeneinheit befindliche Electricitätsmenge versteht, und die Erde selbst als Leiter betrachtet.

Der Werth von $\partial V/\partial h$ ist bekanntlich in der untersten Luftschicht im allgemeinen positiv, und besitzt demnach die Erdoberfläche unter sogenannt normalen Verhältnissen eine negative Ladung.

Wäre nur diese Ladung allein vorhanden, so wäre das Potential dieser Fläche negativ.

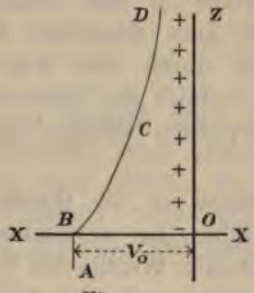


Fig. 1.

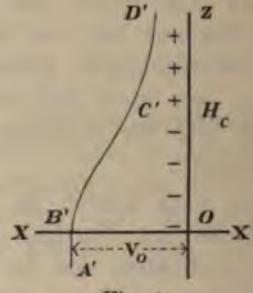


Fig. 2.

Man legt ihm freilich gewöhnlich den Werth 0 bei, dies ist jedoch eine vollkommen willkürliche Annahme, und ist man ganz ausser Stand anzugeben, wie es sich damit in Wahrheit verhält, da man zur Bestimmung des wahren Werthes dieses Potentials über die electrischen Verhältnisse der Atmosphäre bis in die höchsten Schichten hinauf bez. bis in den Weltraum hinein unterrichtet sein müsste.

Jedenfalls scheint es am naturgemässesten, diesen Werth, den ich mit V_0 bezeichnen will, einstweilen negativ anzunehmen, und ist er deshalb auch in den nachstehenden Figuren vom Ursprung der Coordinaten nach links aufgetragen. Hinsichtlich der den Gang des Potentials versinnlichenden Curve *ABCD* (Fig. 1) steht demnach jedenfalls fest, dass sie unter normalen Verhältnissen unterhalb der Erdoberfläche der Ordinatenaxe parallel verläuft, beim Erreichen dieser Fläche aber, d. i. beim

Durchschneiden der Abscissenaxe in B nach plötzlicher Knickung in eine nach der Ordinatenaxe geneigte Linie übergeht.

Diese Neigung nimmt nach den Versuchen des Hrn. BÖRNSTEIN rasch ab, und war demnach der weitere Verlauf dieser Curve an den betreffenden Tagen ein derartiger, dass er wenigstens dem Sinne nach durch das Stück BCD der Curve (Fig. 1) dargestellt wird.

Aus dem Sinne der Krümmung entnimmt man aber unmittelbar, dass $\partial^2 V/\partial h^2 < 0$ war, und dass dementsprechend an diesen Tagen in dem durchflogenen Theile der Atmosphäre freie positive Electricität vertheilt war.

Würde die Curve eine Gestalt besitzen wie sie $A'B'C'D'$ (Fig. 2) zeigt, so würde daraus folgen, dass sowohl an der Erdoberfläche selbst, als bis zu der Höhe OH_c freie negative Electricität vorhanden sei, in noch höheren Schichten aber positive.

Einen Verlauf wie ihn das Stück $B'C'$ zeigt, glaubte man nach den Versuchen auf Bergspitzen bisher annehmen zu können, das Stück $C'D'$ wurde nur des Beispieles wegen beigefügt.

Dies schien genügend, um zu zeigen, wie eine derartige Darstellung über das Vorzeichen der in den verschiedenen Höhen vorhandenen Electricitätsmengen auf den ersten Blick Aufschluss giebt. Um dies recht anschaulich zu machen, wurden die Vorzeichen, wie sie den beiden in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Curven entsprechen, den betreffenden Stellen der Ordinatenaxe beigeschrieben.[1])

Freilich erhält man aus den Messungen im Luftballon nicht das Potential selbst, sondern nur das Potentialgefälle. Die eben angestellten Betrachtungen werden jedoch hierdurch nicht beeinträchtigt, da man ja zunächst dieses Gefälle als Ordinaten einer Curve auftragen und dann durch mechanische Quadratur bez. planimetrisch die Werthe des Potentials für verschiedene Höhen bestimmen, und in das oben beschriebene Diagramm eintragen kann. Bei rein qualitativen Betrachtungen, bei

1) Durch ein Versehen des Zeichners ist in Fig. 2 die Knickung der Curve bei B' nicht deutlich genug sichtbar geworden, sie besitzt denselben Sinn wie bei B in Fig. 1.

welchen es sich nur um Vorzeichen der Electricität, sowie um angenäherte Angaben über die Dichtigkeit handelt, werden übrigens die Werthe des Potentialgefälles allein schon hinreichen, um die Curve des Potentials soweit richtig zu zeichnen, dass sie genügt, um die zuletzt gestellten Fragen zu beantworten.

Hr. **Th. Gross** spricht darauf

Ueber die chemische Zerlegung des Schwefels durch Electrolyse.

Der Vortrag soll in nächster Zeit fortgesetzt werden und alsdann dessen Drucklegung erfolgen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.